Untersuchungen an Phosphor-Schwefel-Fluor-Verbindungen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. **Hans-Georg Horn**
aus Hirschberg / Schlesien

Göttingen 1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0047

Untersuchungen an Phosphor-Schwefel-Fluor-Verbindungen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. **Hans-Georg Horn**
aus Hirschberg / Schlesien

Göttingen 1966

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

D 7

Referent: Professor Dr. O. Glemser

Korreferent: Professor Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1966

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit vom Juni 1963 bis März 1966 angefertigt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Glemser, habe ich für die Freizügigkeit bei der Wahl und Durchführung des Themas, sein Interesse, seine wertvollen Anregungen und die Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit zuteil werden ließ, zu danken.

Herrn Dr. A. Müller und Herrn Dipl.-Chem. H. Marsmann
danke ich für kollegiale Zusammenarbeit.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis:

		Seite
A)	Einleitung	1
I)	Literaturübersicht	1
	a) Darstellung des Thiophosphoryltrifluorids und verwandter Verbindungen	
	b) Physikalische Eigenschaften des Thiophosphoryltrifluorids und verwandter Verbindungen	
	c) Chemische Eigenschaften des Thiophosphoryltrifluorids und verwandter Verbindungen	
II)	Problemstellung	7
B)	Präparative Untersuchungen	8
I)	Reaktionen von Phosphorsulfiden mit anorganischen Fluoriden	8
II)	Darstellung von Thiophosphoryldifluorid-chlorid und Thiophosphoryldifluorid-bromid	13
III)	Die Reaktion von Thiophosphoryltrifluorid mit Hydrazin und Hydrazinderivaten	16
C)	Infrarotspektren von Thiophosphorylverbindungen	25
I)	Das Infrarotspektrum von Thiophosphoryltrifluorid	25
II)	Das Infrarotspektrum von Thiophosphoryldifluorid-chlorid und Thiophosphoryldifluorid-bromid	28
III)	Das Infrarotspektrum von Thiophosphoryltrihydrazid	40
IV)	Die Infrarotspektren der Alkylamide und des Phenylhydrazids der Difluorthiophosphorsäure	50
D)	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Thiophosphoryl-Verbindungen	57
I)	Die ^{19}F- und ^{31}P-KMR-Spektren von Thiophosphoryltrifluorid, Thiophosphoryldifluorid-chlorid und Thiophosphoryldifluorid-bromid	57
II)	Die ^{1}H-, ^{19}F- und ^{31}P-Kernresonanz-Spektren der Alkylamide und des Phenylhydrazids der Difluorthiophosphorsäure	63
E)	Zusammenfassung der Ergebnisse	72
F)	Literaturverzeichnis	74

A) Einleitung

I) Literaturübersicht

a) Darstellung des Thiophosphoryltrifluorids und verwandter Verbindungen

Thiophosphoryltrifluorid, ein farbloses, an der Luft entzündliches Gas, wurde 1888 von Thorpe und Rodger[1] bei der Reaktion von P_4S_{10} mit PbF_2 entdeckt. Bei der Hydrolyse[2] des Thiophosphoryltrifluorids wurde von den Autoren folgender Reaktionsablauf angenommen:

1) $SPF_3 \longrightarrow SPF_2(OH) \longrightarrow SPF(OH)_2 \longrightarrow SP(OH)_3 \longrightarrow H_3PO_4$

Dabei konnte die erste Hydrolysestufe, die Difluorthiophosphorsäure, mit Nitron abgefangen und damit der Reaktionsweg gesichert werden. Für die Reaktion des SPF_3 mit trockenem Ammoniak gaben die Autoren schematisch an:

2) $SPF_3 + 4\ NH_3 \longrightarrow 3\ NH_4F + (NH_2)_2PSF$[x] (weißer Festkörper)

Bei der Hydrolyse dieser Substanz entstand eine weitere unbeständige Verbindung:

3) $SP(NH_2)_2F + H_2O \longrightarrow HF + SP(NH_2)_2OH$

Auch aus rotem Phosphor, Schwefel und Blei-II-Fluorid erhielten Thorpe und Rodger[2] PSF_3. Desgleichen bildet sich die Verbindung neben PF_3 und SiF_4 beim Erhitzen von $PSCl_3$ mit AsF_3 im Einschlußrohr auf 150°C.

Einen gänzlich anderen Weg ging Poulenc[3], der das Gas durch Einwirkung von PF_3Cl_2 bei etwa 115°C auf S oder Sb_2S_3 erhielt. Später bemühten sich Lange und Askitopoulos[4] durch Anwendung verfeinerter

---

x) Es hat sich eingebürgert PSF bzw. PSF_2 zu schreiben, ohne damit ausdrücken zu wollen, daß eine S-F-Bindung vorliegt.

Experimentiertechniken reines SPF_3 darzustellen, während Voznesenskij und Dubnikov[5] größere Mengen Thiophosphoryltrifluorid ähnlich wie Thorpe und Rodger[1] aus P_4S_{10} und PbF_2 im verbleiten Autoklaven bei 170°C herstellten.

Durch Halogenaustausch zwischen $PSCl_3$ und SbF_3 in Gegenwart des katalytisch wirkenden $SbCl_5$ wurde nicht nur SPF_3, sondern auch SPF_2Cl und $SPFCl_2$ von Booth und Cassidy[6] dargestellt. Ohne Katalysator ließ sich SPF_3 aus $SPBr_3$ und SbF_3 erhalten[7], wobei gleichzeitig die Mischhalogenide SPF_2Br und $SPFBr_2$ anfielen. In beiden Fällen konnte durch Variation des Druckes eines der Thiophosphorylhalogenide als Hauptprodukt erhalten werden.

Die eleganteste und zu einem ziemlich reinen Produkt führende Methode ist der Halogenaustausch zwischen $SPCl_3$ und NaF in Acetonitril oder Tetramethylensulfon nach Tullock und Coffman[8]. Verwendet wird trockenes destilliertes Acetonitril, durch Kochen unter Rückfluß getrocknetes und anschließend destilliertes Thiophosphoryltrichlorid und Natriumfluorid, das bei 200°C getrocknet wird. Geringe Verunreinigungen sind PSF_2Cl und eventuell POF_2Cl, sowie POF_3.

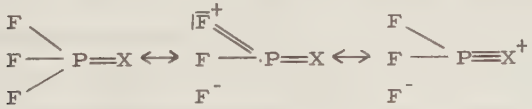
b) Physikalische Eigenschaften des SPF_3 und verwandter Verbindungen

Bei Zimmertemperatur ist Thiophosphoryltrifluorid ein farbloses Gas, das bei etwa -149°C fest wird. Wie aus Dampfdruckmessungen[4] zwischen -75,8°C und -52,7°C geschlossen wurde, ergibt sich der Siedepunkt bei 760 Torr zu t_v = -52,6°C, die Verdampfungswärme zu 4730 cal/Mol. Aus weiteren Messungen[6] anderer Autoren wird für den Verlauf der Dampfdruckkurve angegeben (p in Torr)

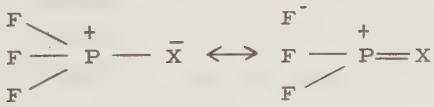
$$\lg p = 7,5882 - 1038,8/T$$

Hieraus ergibt sich der Siedepunkt zu $t_v = -52,3^oC$, $L_v = 4684$ cal/Mol.

Nach Literaturdaten (Raman-spektroskopische Untersuchungen) und den Kernabständen der PSF_3-Molekel ermittelt Nagarajan[9] die Daten für die Enthalpie, reduzierte freie Enthalpie, die Entropie S^o und die Molwärme Cp^o von SPF_3 im idealen Gaszustand. Dagegen fehlen die entsprechenden Daten von Molekülen des Typs $OPXY_2$, und $SPXY_2$, wo X und Y Halogenatome bedeuten. Die Molekülstruktur von SPF_3 und einiger Thiphosphorylfluoridbromide ist aus Elektronenbeugungsuntersuchungen[10] und durch Mikrowellenspektroskopie[11] gut bekannt. Die P-F-Abstände in diesen Verbindungen unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander, und die Unterschiede zwischen den P-F-Bindungslängen der Thiophosphorylverbindungen einerseits und PF_3 und POF_3 andererseits sind ebenso erstaunlich klein[11]. Die beobachteten P-F-Abstände sind bemerkenswert kürzer als man es nach der Regel von Schomaker-Stevenson[10-14] erwarten sollte. Ebenso ist diese Regel im Falle der P=O-, bzw. P=S-Bindungslängen nicht erfüllt. Das hängt wahrscheinlich mit dem Auftreten zusätzlicher Resonanzstrukturen zur klassischen Valenzstruktur zusammen[11]:



Des weiteren kommt es wahrscheinlich zu einer Schrumpfung des Radius des Phosphoratoms, wobei Strukturen nachfolgender Art eine Rolle spielen können:



Der Bindungswinkel FPF wurde durch Elektronenbeugung[10] zu 99.5± 2°, aus dem Mikrowellenspektrum[11] zu 102,5± 2,0° bestimmt. Die Differenz der Bindungswinkel im POF_3 einerseits und SPF_3 andererseits wird von Mellish und Linnett[15] begründet. Ein Überblick über die Molekelstruktur von Fluorverbindungen, darunter auch PSF_3, wird von Bauer[16] gegeben.

Aus dem Starkeffekt im Mikrowellenspektrum[12] ergibt sich das Dipolmoment in Debye von Thiophosphoryltrifluorid zu 0.633± 3 %. Von den 6 zu erwartenden Grundschwingungen für Moleküle mit C_{3v}-Symmetrie der Zusammensetzung XPY_3 sind alle infrarot und Raman-aktiv. Die Raman-Spektren der Chalkogen-Phosphor-Halogenide wurden von Delwaulle und Francois[17] untersucht und den einzelnen Schwingungen zugeordnet. Die entsprechenden Messungen an SPY_2X-Molekeln (X=F, Cl, Br, Y=Br, Cl, F) und SPFClBr, sowie OPX_2Y-Molekeln und OPFClBr, wurden ebenfalls von Delwaulle und Francois[18,19] ausgeführt. Eine Zusammenfassung der Raman-spektroskopischen Untersuchungen und eine eingehende theoretische Diskussion der Ergebnisse haben diese Autoren später gegeben[20].

Auffällig ist dagegen, daß bisher nur wenig[21, 22] Angaben über Infrarotspektren von $OPXY_2$- und $SPXY_2$- (X=F, Cl, Br, Y=Br, Cl, F) in der Literatur zu finden sind. Nicht bekannt sind weiterhin infrarotspektroskopische Daten über das Thiophosphoryltrifluorid, worauf schon Ziomek und Piotrowski[23] hinwiesen, als sie IR- und Raman-spektroskopische Arbeiten über $POCl_3$, $PSCl_3$, PSF_3 etc. einer kritischen Durchsicht hinsichtlich der wahrscheinlichsten Wellenzahlen, Intensitäten und Depolarisierungsfaktoren unterzogen. Im Gegensatz dazu wurde über das IR-Spektrum von POF_3 im Zusammenhang mit PF_3 und PF_5 von Gutowsky und Liehr[24] berichtet, die auch die einzelnen Schwingungen nach charakteristischen Gruppenfrequenzen zuordneten.

c) Chemische Eigenschaften des Thiophosphoryltrifluorids

Über die chemischen Eigenschaften des Thiophosphoryltrifluorids ist relativ wenig bekannt. Die Dämpfe entzünden sich an feuchter Luft spontan. Gelegentlich treten dabei heftige Explosionen auf, die vermutlich auf Thiophosphoryldifluorid-chlorid zurückzuführen sind (vgl. auch [6]). Durch elektrischen Funken oder unter Einwirkung einer glühenden Platinspirale zerfällt SPF_3 in PF_3 und S, das PF_3 zersetzt sich weiter in P und PF_5. Mit O_2 reagiert SPF_3 wahrscheinlich nach:

4) $SPF_3 + O_2 \longrightarrow PF_3 + SO_2$

5) $5\ PF_3 + 5/2\ O_2 \longrightarrow 3\ PF_5 + P_2O_5$

6) $PF_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow POF_3$

wobei (5) und (6) vermutete Folgereaktionen sind. Trockenes Glas wird von SPF_3 nicht angegriffen, beim Erhitzen entstehen jedoch SiF_4, P und S und in komplexer Reaktion Phosphate. Alkalimetalle reagieren unter Feuererscheinung. Blei-IV-oxid absorbiert SPF_3 vollständig unter Bildung von Sulfid, Sulfat, Phosphat, Fluorid etc. [1]. Heiße Permangantlösung wirkt oxidierend unter Bildung von PF_3 und SO_2. BF_3 bildet - wie eigene Beobachtungen bestätigen - kein Additionsprodukt mit SPF_3 [25].

Die ältesten bekannten organischen Derivate des SPF_3 und OPF_3 sind Difluorthiophosphorsäurediäthylamid, Difluorphosphorsäurediäthyl- und dimethylamid[26]. Diese Verbindungen werden durch Halogenaustausch aus den Chloriden dargestellt und sind als wirksame Insektizide beschrieben worden. $(C_2H_5)_2N\text{-}PSF_2$ entsteht auch aus SPF_3 und Diäthylamin[5], gemäß:

7) $PSF_3 + 2\ HN(C_2H_5)_2 \longrightarrow [(C_2H_5)_2N]_2\ PSF + 2\ HF$

8) $[(C_2H_5)_2N]_2PSF + SPF_3 \longrightarrow 2\ (C_2H_5)_2N - PSF_2$ [5]

In neuerer Zeit untersuchten Olah und Oswald[27 - 30] systematisch Aminderivate des OPF_3 und SPF_3. Die genannten Autoren benutzen zur Darstellung der Difluorthiophosphorsäure-Alkylamide Phosphoryl- und Thiophosphoryldifluorid-chlorid, bzw. -bromid und primäre, bzw. sekundäre aliphatische oder auch aromatische Amine z. B. entsprechend folgenden Reaktionsgleichungen[27, 28]

9) $OPF_3 + 2\ R_1R_2NH \longrightarrow R_1R_2N\text{-}POF_2 + R_1R_2NH \cdot HF$

10) $SPClF_2 + 2\ R_1R_2NH \longrightarrow R_1R_2N\text{-}PSF_2 + R_1R_2NH \cdot HCl$

(R_1 = Alkyl oder Aryl, R_2 = Alkyl oder H)

Dabei reagieren bevorzugt Chlor, bzw. Brom, so daß sich auf diese Weise auch Verbindungen mit gemischtem Halogen synthetisieren lassen:

11) $SPFCl_2 + 2\ R_1R_2NH \longrightarrow R_1R_2N\text{-}PSFCl + R_1R_2NH \cdot HCl$

Auf dem gleichen Weg oder über Alkoholate werden die entsprechenden Alkoxy- bzw. Alkylamide mit einer Alkoxy-Gruppe am P erhalten.

Ein interessanter Weg zur Darstellung von SPF_3 und Derivaten des SPF_3, sowie analogen Derivaten des POF_3, wurde von Schmutzler[31, 32] beschrieben:

12) $PSCl_3 + 3\ KSO_2F \longrightarrow PSF_3 + 3\ KCl + 3\ SO_2$

13) $RPSCl_2 + 2\ KSO_2F \longrightarrow RPSF_2 + 2\ KCl + 2\ SO_2$

14) $3\ R_2PCl + 3\ KSO_2F \longrightarrow 2\ R_2POF + R_2PSF + 3\ KCl + 2\ SO_2$

(R = Alkyl, Aryl oder ungesätt. Kohlenwasserstoff)

Eine umfangreiche Übersicht über sämtliche bisher dargestellten Abkömmlinge des Phosphoryl- und Thiophosphoryltrifluorids und ihre Eigenschaften wird von Schmutzler[33] gegeben.

II. Problemstellung

Bei der Durchsicht der oben beschriebenen Literatur fällt auf, daß am Thiophosphoryltrifluorid und einigen verwandten Verbindungen relativ wenig messende und präparative Untersuchungen gemacht wurden. Das liegt in der Hauptsache daran, daß bis vor nicht allzu langer Zeit[8] eine bequeme Darstellungsmethode für SPF_3 fehlte.

Es bestand daher die Aufgabe

1) das Infrarotspektrum, das ^{31}P- und ^{19}F-Kernresonanzspektrum des Thiophosphoryltrifluorids zu vermessen,

2) die Reaktionsprodukte des Thiophosphoryltrifluorids mit Hydrazin und Phenylhydrazin zu isolieren und zu charakterisieren,

3) eine Synthese für Thiophosphoryldifluorid-chlorid und -bromid zu finden und die IR- bzw. KMR-Spektren dieser Verbindungen zu untersuchen,

4) Infrarot- und Kernresonanzspektren bekannter Alkylderivate des Thiophosphoryltrifluorids aufzunehmen.

Andererseits sollte, ähnlich wie bei der Darstellung von Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen, durch Fluorierung von Phosphorsulfiden die Synthese neuer Phosphor-Schwefel-Fluor-Verbindungen versucht werden.

Über die Ergebnisse der hier angedeuteten Untersuchungen wird im folgenden berichtet.

B) Präparative Untersuchungen

I) Reaktionen von Phosphorsulfiden mit anorganischen Fluoriden

Ende der fünfziger Jahre wurden von Glemser und Mitarbeitern[38-42] eine Reihe von Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen dargestellt, die bei der Fluorierung von Tetraschwefeltetranitrid mit Silberdifluorid in Tetrachlorkohlenstoff entstanden. So z.B. folgende Verbindungen: Thiazylfluorid, Thiazyltrifluorid, Trithiazyltrifluorid und Tetrathiazyltetrafluorid.

In neuerer Zeit[43-45] ließen sich Difluor-amino-Schwefelpentafluorid und Pentafluorschwefel-Iminoschwefeldifluorid auf verschiedene Weise synthetisieren.

Der Vielzahl an Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen stehen bis jetzt nur zwei Phosphor-Schwefel-Fluorverbindungen gegenüber: Einmal das schon erwähnte Thiophosphoryltrifluorid und ein Anlagerungsprodukt von Schwefeltetrafluorid an Phosphorpentafluorid: $PF_5 \cdot SF_4$[46], das sich aus den Komponenten bei erhöhter Temperatur und verstärktem Druck erhalten läßt. Für die Struktur dieses Additionsproduktes wird - da SF_4 nicht als Elektronendonator auftreten kann - ein ionischer Aufbau vorgeschlagen: $SF_3^+PF_6^-$. (Wahrscheinlich wird diese Tatsache auch durch die Existenz einiger ähnlicher Substanzen, von denen der eine Verbindungspartner - wie z.B. im $SF_3^+BF_4^-$ - ein Fluoro-Anion bildet.)

a) Beschreibung der durchgeführten Versuche

Die zur Umsetzung mit anorganischen Fluoriden benötigten Phosphorsulfide, P_4S_{10} und P_4S_3, wurden durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter Argon oder Stickstoff dargestellt. Verwendet wurden

Phosphor-Schwefel-Gemische der Zusammensetzung $P_4S_{10,5}$ und $P_4S_{3,5}$. Von dem erhaltenen Rohprodukt ließ sich das Phosphorsulfid unter Argon bzw. N_2 bei Normaldruck abdestillieren. Die so gewonnenen Produkte waren für die präparativen Untersuchungen genügend rein.

Silber-II-fluorid wurde durch Fluorierung von AgF mit F_2 gewonnen, das durch Reaktion von Ag_2CO_3 mit HF-Lösung erhalten worden war. Die Fluorierung von Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) mit Fluor lieferte HgF_2. Schwefeltetrafluorid sowie Antimontrifluorid wurden käuflich erworben.

Die Umsetzung von AgF_2 mit P_4S_{10} in Tetrachlorkohlenstoff (10 g : 70 g) steigerte sich bei Zimmertemperatur fast explosionsartig. Unter starker Gas- und Wärmeentwicklung begann der Inhalt des Reaktionsgefäßes (Quarzkolben mit Rückflußkühler und anschließendes Kühlfallensystem aus Quarz) zu sieden und zu schäumen.

Ein IR-Spektrum zeigt die Entstehung von PF_3, POF_3, evtl. etwas SPF_3(?), SOF_2 und SF_4. (SOF_2 aus Verunreinigungen des P_4S_{10}). Außerdem bildete sich Silbersulfid, was aus der Schwarzfärbung des Kolbeninhalts und aus einer qualitativen Analyse hervorging.

Wegen der Heftigkeit der Reaktion wurde daher versucht, Phosphordekasulfid (5g) milder (AgF $\approx$ 20 g) zu fluorieren. Auch hier kombinierte Ag und S zu Ag_2S. Außerdem entstand ein Gas, das eine starke Absorption bei etwa 800 cm^{-1} (SF-Valenzschwingung) zeigte. Wahrscheinlich handelte es sich um SOF_2. Absorption im Bereich der PF- bzw. PS-Valenzschwingung konnte nicht beobachtet werden.

Die Reaktion von SbF_3 (50 g) mit P_4S_{10} (5 g) in CCl_4 ging unter Bildung von orangerotem Sb_2S_3 vor sich. Gasförmige Produkte wurden nicht erhalten. Vom Rückstand konnte nach Abdestillieren des CCl_4 keine Substanz, die P, S und F enthielt abgetrennt werden. Doch enthielt der Rückstand Fluor.

Dagegen ergibt die Fluorierung von P_4S_{10} (6 g) mit HgF_2 (60 g) in CCl_4 bei Raumtemperatur (8 Std.) unter kräftigem Rühren und anschließendem Erwärmen eine Reihe verschiedener gasförmiger Produkte, die IR-spektroskopisch identifiziert wurden[24]: PF_3 (PF: 844 cm^{-1}, 890 cm^{-1}), POF_3 (ν_1PO: 1415 cm^{-1}, ν_4PF: 990 cm^{-1}, 875 cm^{-1}), PF_5(?) SiF_4 (1031 cm^{-1}) und wenig SF_4(?). Außerdem wurde auch in diesem Fall wieder die Bildung von schwarzem Metallsulfid (HgS, nachgewiesen durch qualitative Analyse) beobachtet.

Eine andere Möglichkeit zu P-S-F-Verbindungen zu gelangen war der Versuch, P_4S_{10} mit PSF_3 durch vorsichtiges Erwärmen zu Polymeren umzusetzen und die Reaktion kernresonanzspektroskopisch zu verfolgen. Doch ließ sich auch nach längerer Zeit (1 Monat) keine Veränderung am Quadruplett des PSF_3 feststellen (^{31}P).

Für eine weitere Synthesemöglichkeit kam die Reaktion $P_4S_3 + SF_4$ unter verschiedenen Bedingungen in Frage. In einem Nickel-Autoklaven wurden auf 5 g P_4S_3 20 g SF_4 kondensiert. Nach Erwärmung auf Zimmertemperatur konnte eine gasförmige Substanz isoliert und IR-spektroskopisch untersucht werden. Bei verschiedenem Druck aufgenommene Spektren zeigten nur die Banden des eingesetzten SF_4 und die einer Spur von PF_3. Die schwache Reaktion konnte durch die grob-disperse Form des P_4S_3 (fest) verursacht sein. Daher wurde Tetraphosphortrisulfid in Schwefelkohlenstoff gelöst und auf diese -

zunächst ausgefrorene - Lösung SF_4 aufkondensiert, das Ganze 24 Stunden in einer Quarzfalle auf -80°C erwärmt. Die spektroskopisch analysierten flüchtigen Produkte ergaben: Hauptprodukt PF_3 und SOF_2, etwas CS_2 (vom Lösungsmittel), etwas unumgesetztes SF_4. Als Rückstand fand sich in der Falle das Lösungsmittel CS_2 und eine große Menge Schwefel.

b) Diskussion der Ergebnisse

Da anzunehmen war, daß die erwarteten Substanzen thermisch nicht sonderlich stabil sein würden (SPF_3 zerfällt bei etwa 200°C irreversibel in S und PF_3) wurde versucht, die Reaktionstemperatur möglichst niedrig ($t \approx 20°C$) zu halten. Dennoch gelang es in keinem Fall, eine flüchtige Verbindung der Zusammensetzung $P_xS_yF_z$ abzutrennen. Das kann,nach den vorliegenden Ergebnissen zu urteilen, an zweierlei liegen: Einmal bildeten sämtliche verwendeten Metallfluoride mit dem Schwefel des benutzten Phosphorsulfids Metallsulfide, die eine sehr hohe Bildungswärme haben. Auch Schwefeltetrafluorid machte keine Ausnahme: Es ergab Schwefel. Das mit Sicherheit in jedem Fall nachgewiesene Fluorid war dann Phosphortrifluorid. Der andere wichtigere Grund für die Reaktionsweise der Phosphorsulfide ist jedoch in deren Struktur und der Bindung Phosphor-Schwefel zu suchen. Alle Phosphorsulfide bilden Moleküle, die sich vom P_4-Tetraeder ableiten[47] und das Schwefelatom tritt nur zweibindig auf (Oxidationsstufe-2), zum Teil als Brückenatom zwischen zwei Phosphoratomen, zum Teil endständig. Die Bindung Phosphor-Schwefel ist ziemlich leicht aufzubrechen. So konnte beobachtet werden, daß S = PF_3 mit dem Quecksilber eines Manometers langsam schwarzes Quecksilbersulfid bildete.

Demgegenüber ist Tetraschwefeltetranitrid ein Ring, in dem das Schwefelatom formal 3-bindig ist (Oxidationszahl + 3). Und zum anderen

scheint die Bindung Stickstoff-Schwefel ziemlich stabil sowohl thermisch als auch gegen Hydrolyse zu sein. Wenn sich daher bei der Fluorierung NS-Bruchstücke bilden, so lassen deren Valenzen sich relativ leicht mit Fluor absättigen, wie an der Zahl der oben beschriebenen Stickstoff-Schwefel-Fluor-Verbindungen zu sehen ist.

Dagegen scheinen die sicherlich bei der Fluorierung intermediär auftretenden PS-Bruchstücke chemisch und thermisch so instabil zu sein, daß sie unter Entstehung von Metallsulfiden und Phosphortrifluorid weiterreagieren. Offensichtlich ist auch eine Oxidation des "(-2-)-bindigen" Schwefels in Phosphorsulfiden zu höheren Oxidationsstufen schwierig.

Aus den genannten Gründen muß daher geschlossen werden, daß die Darstellung von $P_xS_yF_z$-Verbindungen analog zu den $N_xS_yF_z$-Verbindungen auf dem versuchten Weg nicht möglich ist.

II. Darstellung von Thiophosphoryldifluorid-chlorid und Thiophosphoryldifluorid-bromid[48].

Im Jahre 1940 wurden von Booth und Cassidy[6] Thiophosphorylfluoridchloride durch Halogenaustausch zwischen SbF_3 und $SPCl_3$ und $SbCl_5$ als Katalysator dargestellt und 1943 nach einer ähnlichen Methode ohne $SbCl_5$ durch Booth und Seabright[7] die entsprechenden Thiophosphorylfluorid-bromide. Die Verbindungen wurden charakterisiert durch Analyse und physikalische Daten. Dagegen sind die Darstellungsbedingungen spärlich, es sind keine Angaben der eingesetzten Mengen, keine Ausbeuteangaben und kaum Eigenschaften beschrieben. Die Trennung der erhaltenen Substanzen ist relativ aufwendig.

Thiophosphoryldifluorid-chlorid und Thiophosphoryldifluorid-bromid wurden daher nach einer einfacheren und zu einheitlichen Produkten führenden Methode dargestellt. Durch Umsetzung von Thiophosphoryltrifluorid, das nach Tullock und Coffman[8] aus $SPCl_3$ und NaF erhalten wurde, mit Diäthylamin im verschlossenen Rohr, ließ sich nach Olah, Oswald und Kuhn[28] das Diäthylamid der Difluorthiophosphorsäure darstellen:

7, 8) $2\ (C_2H_5)_2NH + SPF_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2NH \cdot HF + (C_2H_5)_2N\text{-}PSF_2$

Diese, bei Zimmertemperatur flüssige, Verbindung konnte im Bombenrohr zwischen ca. 60 - 120 °C mit Halogenwasserstoff gespalten werden:

15) $(C_2H_5)_2N\text{-}PSF_2 + 2\ HCl \longrightarrow (C_2H_5)_2NH\ HCl + SPF_2Cl$

16) $(C_2H_5)_2N\text{-}PSF_2 + 2\ HBr \longrightarrow (C_2H_5)_2NH\ HBr + SPF_2Br$

Durch fraktionierte Kondensation ließen sich die Thiophosphoryl-Mischhalogenide von restlichem Halogenwasserstoff und dem entstandenen weißen Festkörper abtrennen.

Beschreibung der Versuche

a) Darstellung von Thiophosphoryltrifluorid

SPF_3 wurde nach der Vorschrift von Tullock und Coffman[48] in einem Dreihalskolben (1 Ltr.) aus NaF und $SPCl_3$ in Acetonitril dargestellt und nach fraktionierter Kondensation verwendet. Die Trocknung des NaF erfolgte durch Erhitzen auf 200°C (12 Std.). $SPCl_3$ konnte durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß getrocknet und durch anschließende Destillation gereinigt werden. Acetonitril wurde über P_4O_{10} getrocknet und kurz vor Durchführung des Versuches destilliert. Die Apparatur durchströmte langsam trockener Stickstoff. Eine Molekulargewichtsbestimmung des Gases ergab 119,6 (theor. 120.04).

b) $(C_2H_5)_2NPSF_2$[28]: Nach der Umsetzung von 47,4 g $(C_2H_5)_2NH$ mit 40,6 g SPF_3 im verschlossenen Rohr bei -80°C wird dieses geöffnet, das entstandene $(C_2H_5)_2NPSF_2$ aus dem Reaktionsprodukt durch Destillation entfernt und durch mehrfache fraktionierte Kondensation gereinigt. Ausbeute 39,2 g (70 % d. Th.).

Analyse: $(C_2H_5)_2NPSF_2$ (MG: 173,2)

Ber.: C: 27,77, H: 5,77, N: 8,09, P: 17,85
S: 18,50, F: 21,92 %

Gef.: S: 26,42, H: 6.51, N: 8.14, P: 17.6
S: 18.40, F: 20,2 %

Mol. Gew.: 173,6, 173,8 (kryoskopisch in Benzol)

d_4^{20} = 1,1537 (pyknometrisch)

c) SPF_2Cl: 31 g Difluorthiophosphorsäure-diäthylamid reagieren mit 14.7 g HCl (Trocken) im Bombenrohr bei 60 - 120°C unter Spaltung der N-P-Bindung. Daran schloß sich eine fraktionierte Kondensation. Von der bei -185°C aufgefangenen Fraktion ließ sich bei -80°C ein leichter

flüchtiger Anteil (HCl) abziehen. Die zurückgebliebene Substanz war SPF_2Cl. Ausbeute 19,6 g (80 % d. Th.)

Analyse: SPF_2Cl (MG: 136.5)

Ber.: Cl: 26.00 %

Gef.: Cl: 25.4 %

Mol. Gew.: 135.8

Der weiße feste Rückstand im Rohr ergab IR-spektroskopisch $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$.

d) SPF_2Br: Die Darstellung des für die Spaltung benötigten Bromwasserstoffes erfolgte aus Brom und Tetralin[49]. 11.8 g $(C_2H_5)_2NPSF_2$ wurden mit 11 g HBr bei 80 - 150°C in zwei Stunden zersetzt. Nach fraktionierter Kondensation (s. SPF_2Cl) und Abtrennung des leichter flüchtigen Anteils (HBr) bleibt das schwerer flüchtige SPF_2Br zurück. Ausbeute 4.2 g (33 % d. Th.).

Analyse: SPF_2Br (MG: 180.9)

Ber.: Br: 44.18 %

Gef.: Br: 43,5 %

Mol. Gew.: 179.9, 182.9

III. Die Reaktion von Thiophosphoryltrifluorid mit Hydrazin und Hydrazinderivaten[50].

a) Thiophosphoryltrihydrazid:

Es war nun von Interesse, wie in Gleichung (2) beschrieben, die analoge Umsetzung von Thiophosphorylfluorid mit wasserfreiem Hydrazin zu untersuchen. Denn die reduktiven Eigenschaften des Hydrazins machen eine Vorhersage des schematischen Reaktionsablaufs nach (2) problematisch. Es wurde mit Überschuß an Hydrazin gearbeitet, da Vorversuche mit einer äquimolekularen Menge an SPF_3 gemäß

$$2\ N_2H_4 + 2\ SPF_3 \longrightarrow N_2H_4 \cdot 2\ HF + F_2SP\text{-}NH\text{-}NH\text{-}PSF_2$$

zu einem nicht trennbaren Substanzgemisch geführt hatten. Zum Abfangen des gebildeten HF genügt ein Mol N_2H_4, da nach Curtius und Schulz[51] ein Dihydrofluorid des Hydrazins existiert.

Das beim Arbeiten mit Überschuß an Hydrazin erhaltene weiße Reaktionsprodukt erwies sich zunächst als nicht vom Hydrofluorid abtrennbar. Nach mehrwöchigem Stehen im Exsiccator wurde jedoch eine Trennung des "gealterten" Reaktionsproduktes mittels Wassers erreicht, wobei die wesentlich größere Löslichkeit des Hydrazin-di-Hydrofluorids in Wasser die Trennung ermöglichte. Da das Thiophosphoryltrihydrazid nicht völlig unlöslich in Wasser ist, ergibt sich nur eine geringe Ausbeute, d.h. es bleiben beim Filtrieren nur die gröbsten Kristalle zurück. Die auf diesem Wege isolierte Substanz erwies sich nach Analyse (Tab. 1) und IR-Spektrum als das Trihydrazid der Thiophosphorsäure. Das legt folgendes Reaktionsschema nahe:

17) $$9\ N_2H_4 + 2\ SPF_3 \longrightarrow 3\ (N_2H_4 \cdot 2\ HF) + 2\ (H_2N\text{-}NH)_3P{=}S \quad (I)$$

Das erhaltene Produkt macht den Reaktionsablauf nach (2) für die Reaktion des Ammoniaks mit SPF_3 wenig wahrscheinlich. Anzunehmen ist vielmehr, daß Thorpe und Rodger[2] das von Klement und Koch[52] dargestellte Thiophosphorsäuretriamid in unreiner Form vorliegen hatten.

Während das niedere Homologe des $SP(NH\text{-}NH_2)_3$, das Phosphoryltrihydrazid von Klement und Knollmüller[53] schon vor längerer Zeit dargestellt wurde, erhielten Nielsen und Sisler[54] ein substituiertes Thiophosphorylhydrazid bei der Hydrazinolyse des $SPCl_3$ mit 1,1-Dimethylhydrazin von der Zusammensetzung $[(CH_3)_3N\text{-}NH]_3PS$.

Thiophosphoryltrihydrazid ist weiß, kristallin, nahezu unlöslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in Aceton, gut löslich in konz. HNO_3. Beim Erwärmen der salpetersauren Lösung erfolgt Zersetzung unter NO_2-Entwicklung. Eine kryoskopische Molmassenbestimmung in wasserfreier Essigsäure scheiterte an der Bildung eines weißen Festkörpers, nachdem (I) anfänglich gelöst worden war.

Die Kristallmorphologie weist auf hexagonale Symmetrie hin (Vergrößerung 400 x), die konoskopische Betrachtung zeigt jedoch optisch zweiachsige Kristalle, so daß eine niedrigere Symmetrie zu erwarten ist. Auf Pulveraufnahmen der Substanz nach Debye-Scherrer mit Cr-Strahlung lassen sich 42 Linien erkennen, eine Aufnahme mit dem Norelco-Zählrohrgoniometer ergab 38 Linien. Daraus berechnete Netzebenenabstände sind in Tab. 2 mit den geschätzten Intensitäten aufgeführt.

b) Difluorthiophosphorsäure-Phenylhydrazid

Dagegen verlief die Reaktion des SPF_3 mit Phenylhydrazin "normal" im Sinne von Gleichung (7, 8)

Analyse[x], Molekulargewicht und einige andere Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen gehen aus Tab. 1 hervor.

Tabelle 1

Verbindung	$C_{ber.}$	$H_{ber.}$	$N_{ber.}$	$P_{ber.}$	$S_{ber.}$	$F_{ber.}$	$MG_{ber.}$		
$(H_2N\text{-}NH)_3PS$	--	5,81	53.9	19.29	20.58	0.0	156.2		
$C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH\text{-}PSF_2$	34.61	3.39	13.46	14.81	15.40	18.23	208.2		
	$C_{gef.}$	$H_{gef.}$	$N_{gef.}$	$P_{gef.}$	$S_{gef.}$	$F_{gef.}$	$MG_{gef.}$	Ausb.	Smp. (°C)
$(H_2N\text{-}NH)_3PS$	--	6.63	54.1	19.38	20.27	0.0	--	18 %	142 - 144°
$C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH\text{-}PSF_2$	34.82	3.67	13.59	14.45	15.37	18.06	212⊕	41 %	44 - 46°

[x] Die Analysen wurden größtenteils vom Mikroanalytischen Labor Beller, Göttingen, ausgeführt.

⊕ Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Nitrobenzol bestimmt. Im Massenspektrum finden sich die dem Molekülion zuzuordnende Masse (208), sowie die Massen verschiedener Bruchstücke, z.B. $C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH$, PSF_2, PF_2 etc.

Tabelle 2

Goniometeraufnahme von $(H_2N\text{-}NH)_3PS$. Strahlung Cu/Ni.

Netzebenenabstände nach "Data for X-Ray-Analysis" von W. Parrish u. M. Mack, Philipps Technical Library 1963.

(s = stark, m = mittel, sw = schwach, ss = sehr stark, ssw = sehr schwach)

Nr.	$I_{rel.}$	d	Nr.	$I_{rel.}$	d	Nr.	$I_{rel.}$	d
1	s	5.832	14	m	3.144	27	s	1.922
2	m	5.634	15	s	3.076	28	sw	1.882
3	sw	5.126	16	s	3.017	29	sw	1.818
4	m	4.944	17	m	2.777	30	w	1.787
5	m	4.808	18	sw	2.708	31	w	1.689
6	m	4.654	19	sw	2.648	32	α_1m	1.530
7	sw	4.484	20	m	2.501	33	$\alpha_2$sw	1.531
8	sw	4.214	21	m	2.447	34	sw	1.463
9	m	3.985	22	s	2.408	35	α_1w	1.419
10	ss	3.864	23	s	2.366	36	$\alpha_2$sw	1.421
11	m	3.824	24	sw	2.148	37	α_1m	1.411
12	m	3.757	25	sw	2.116	38	$\alpha_2$sw	1.411
13	m	3.393	26	w	1.992			

18) $2\ C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH_2 + SPF_3 \longrightarrow C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH_2 \cdot HF + C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH\text{-}PSF_2$ (II)

Das Phenylhydrazid der Difluorthiophosphorsäure ist weiß, kristallin, hat einen unangenehmen Geruch und ein charakteristisches IR-Spektrum. N-Phenyl-N'-Difluorthiophosphorsäure-Hydrazin ist löslich in Toluol, gut löslich in Nitrobenzol und anderen polaren Lösungsmitteln wie $(C_2H_5)_2O$, mäßig in CH_2Cl_2. Es wurde ein geringer Überschuß an Phenylhydrazin verwendet, obwohl ein Phenylhydrazin-di-hydrofluorid[55] existiert, jedoch sicher gegangen werden sollte, daß das gebildete HF sich nicht an (II) anlagert. (II) spaltet an der Luft wahrscheinlich HF ab und zersetzt sich anschließend in kurzer Zeit völlig. Die Verbindung darf daher nur in einem abgeschlossenen Rohr aufbewahrt werden, dann ist sie monatelang beständig.

Eine Oxidation von (II) zum 1-Phenyl-2-Difluorthiophorsäure-Diazen ähnlich den von H. Bock und Mitarbeitern[56, 57, 58] in großer Zahl dargestellten Diazenen mit organischen und anorganischen Substituenten in wässrig-methanolischer Lösung mit verschiedenen Oxidationsmitteln wie Na_2O_2, $K_2S_2O_8$, PbO_2 u.a.m. gelang nicht. Wohl wurde bei der Oxidation mit Na_2O_2 eine orangerote Lösung erhalten, deren Extinktionsmaximum bei 21000 cm^{-1} lag. Dieses erschien jedoch unwahrscheinlich[59]. Bei einer ^{19}F-Kernresonanzaufnahme erhielt man nur eine dem Fluoridion zuzuordnende Absorption, d.h. die Oxidation geht unter Lösung der P-F-Bindung vor sich. Das Extinktionsmaximum ist also wahrscheinlich der Verbindung $C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}P(S)O_2^{2-}$ zuzuordnen.

Daher wurde versucht, die Oxidation nach H. Bock et al.[60] mit N-Bromsuccinimid durchzuführen. Nach Zugabe von N-Bromsuccinimid färbt sich die Suspension von (II) rubinrot. Doch gelang es nach den angegebenen Reinigungsverfahren[60] nicht, die Substanz zu isolieren. Ebensowenig führte die Oxidation mit Blei-IV-azetat zum Ziel. Auch hier wurde eine tiefrote Lösung erhalten, aus der sich jedoch nicht

die reine Azoverbindung gewinnen ließ. Eine massenspektrometrische Untersuchung des dunkelroten Festkörpers ergab ebenfalls keinen Hinweis auf eine Verbindung C_6H_5-N=N-PSF_2.

Beim Versuch, die zu (II) analoge Verbindung C_6H_5-NH-NH-POF_2 auf gleichem Wege wie (II) darzustellen, wurde ein zähes glasklares Öl erhalten, dessen analytische Zusammensetzung ungefähr der gesuchten Verbindung entsprach. Doch ergab eine kryoskopische Molmassenbestimmung das fünffache des Molekulargewichtes von C_6H_5-NH-NH-POF_2. Um eine Abtrennung von Verunreinigungen zu erreichen, wurde eine extraktive Trennung mittels Äthers versucht. Der aus der ätherischen Lösung auskristallisierende weiße Körper zeigte die ungefähre Zusammensetzung $(C_6H_5$-NH-NH$)_2POF$. Eine Reindarstellung der Substanzen war jedoch nicht möglich.

c) Versuche zur Darstellung von 1,1-Diphenyl-2-Difluorthiophosphoryl-Hydrazin

Von den zwei bekannten Diphenylhydrazinen war eine Reaktion des symmetrisch gebauten 1,2-Diphenylhydrazins (Hydrazobenzol) mit SPF_3 oder SPF_2Cl nicht beobachtbar. Das liegt wahrscheinlich daran, daß die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit den π-Elektronensystemen der Phenylringe in Wechselwirkung stehen und die Bildungsenergie von HF nicht ausreicht, um die Elektronen zu entkoppeln.

Auch bei der Einwirkung von SPF_3 im Überschuß auf 1,1-Diphenylhydrazin in trockenem Äther findet nur eine geringfügige Umsetzung statt, die vermutlich auf eine Verunreinigung des verwendeten SPF_3 mit SPF_2Cl zurückzuführen ist. Der relativ große Unterschied in der Basizität zwischen Phenylhydrazin und 1,1-Diphenylhydrazin, die in den kürzlich von Stroh und Westphal[61] mit 8,73 und 10,20 bestimmten pK_b-Werten zum Ausdruck kommt, zeigt sich demnach auch in der Reaktion

des SPF_3 mit Phenylhydrazin bzw. 1,1-Diphenylhydrazin.

Ein HF-Acceptor wie Trialkylamin, trockenes KF oder Pyridin fördert die Umsetzung nicht, da Trialkylamine mit SPF_3 stark gefärbte, hochviskose Öle ergeben, KF anscheinend nicht reagiert und Pyridin lehmgelbe Zersetzungsprodukte ergibt.

Daher wurde versucht, Thiophosphoryldifluorid-chlorid[48] mit 1,1-Diphenylhydrazin in absolutem Äther umzusetzen. Bei längerem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 35 - 40°C fällt ein weißer Festkörper, der, wie IR-spektroskopisch durch Vergleich mit reinem 1,1-Diphenylhydrazinhydrochlorid festgestellt wurde, 1,1-Diphenylhydrazinhydrochlorid ist. Nach Entfernung des Hydrochlorids und Abziehen des Lösungsmittels konnte ein fast farbloses Öl erhalten werden, das sich jeder weiteren Reinigung widersetzte.

Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt zeigte das erwartete ^{19}F-Kernresonanzspektrum: Ein Dublett mit I_{PF} = 1110 Hz und einer chemischen Verschiebung δ_F von 51,6 ppm. (CCl_3F = äußerer Standard). Eine Kopplung des Aminprotons mit den Fluoratomen war nicht zu beobachten.

Das IR-Spektrum entsprach ebenfalls den Erwartungen, wenn man es mit dem der Verbindung (II) und dem des 1,1-Diphenylhydrazins vergleicht. Die P=S-Valenzschwingung liegt bei 620 cm^{-1} und die symmetrische bzw. asymmetrische PF-Valenzschwingung liegen bei 909 bzw. 878 cm^{-1}. Damit ist sehr wahrscheinlich, daß das gesuchte 1,1-Diphenyl-2-Difluorthiophosphoryl-Hydrazin in dem Rohprodukt enthalten ist.

Beschreibung der Versuche

a) Darstellung von Thiophosphoryltrihydrazid

3,48 g SPF_3 werden mit 9,60 g N_2H_4 (wasserfrei) im Bombenrohr ohne Lösungsmittel zusammenkondensiert. Die Reaktion beginnt bei ca. -40°C mäßigt sich beim Kühlen des Rohres auf -80°C und geht bei 20°C zu Ende. Nach Öffnen des Rohres konnte etwas N_2H_4 zurückgewonnen werden, der entstandene weiße Festkörper löste sich sowohl in Wasser als auch in Aceton. Das geöffnete Bombenrohr wurde 12 Wochen im Exsiccator aufbewahrt. Aus dem bei dieser Lagerung "gealterten" Produkt wird das Hydrazin-dihydrofluorid mit Wasser herausgelöst und die übriggebliebenen groben Kristalle von (I) abfiltriert. Das abfiltrierte und über $CaCl_2$ getrocknete Produkt war analysenrein. Ausbeute 0.8 g (18 % d.Th. bez. a.P.)

b) Darstellung von N-Phenyl-N'-Difluorthiophosphorsäure-Hydrazin

12,6 g Phenylhydrazin (Merck) werden mit 60 ml Toluol (trocken, dest.) in ein Glasrohr mit Schliff gegeben, nach Ausfrieren mit flüssiger Luft 6,9 g SPF_3 auf das Phenylhydrazin-Toluol kondensiert und das Rohr abgeschmolzen. Beim langsamen Erwärmen des Reaktionsgefäßes auf 20°C erfolgt die Reaktion bei etwa -25°C unter Bildung einer weißen Suspension (Phenylhydrazinhydrofluorid). Durch Zentrifugieren wird das Phenylhydrazinhydrofluorid abgetrennt und mehrfach mit Toluol digeriert. Im Ölpumpenvakuum destillierte der größte Teil des Toluols der toluolischen Lösung von (II) bei Zimmertemperatur ab. Anschließend wird im Hochvakuum (ca. 10^{-4} Torr) restliches Toluol entfernt und das Vorratsgefäß langsam auf 100°C erhitzt. Dabei geht eine farblose, in dicker Schicht grünliche Flüssigkeit über, die nach einiger Zeit farblos erstarrt. Das erhaltene Difluorthiophosphorsäure-Phenylhydrazin war analysenrein. Ausbeute 4,9 g (41 % d.Th. bez. a.P.)

Bei Verwendung von Thiophosphoryldifluorid-chlorid[48] (15.0 g) an Stelle von SPF_3 und Phenylhydrazin (24,1 g) in Toluol (80 ml) konnten 16,2 g Phenylhydrazid isoliert werden (71 % d. Th. bez. a. P.)

c) Darstellung von 1,1-Diphenyl-2-Difluorthiophosphoryl-Hydrazin

Das für die Synthese benötigte 1,1-Diphenylhydrazin wurde aus dem Hydrochlorid nach den Angaben von Stahel[62] mit NaOH erhalten. Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Ligroin 32.5 - 33.5°C, bei einer zweiten Probe 33.5 - 34.5°C (vgl. jedoch [63]). Stickstoffgehalt des asymmetrischen Diphenylhydrazins: 15.20 (theor. 15.20 %) Zersetzungspunkt reinen, kristallisierten Hydrochlorids: 75 - 76°C.

4.0 g 1,1-Diphenylhydrazin reagierten mit einem großen Überschuß $ClPSF_2$ (3.2 g) in 40 ml absolutem Äther bei 10 stündiger Erwärmung auf 40°C. (Schon ab 45°C erfolgt Zersetzung unter Blaufärbung). Nach einiger Zeit (ca. 3 h) läßt sich in dem Bombenrohr das Ausfallen eines weißen Festkörpers beobachten. Das Rohr wurde unter N_2 geöffnet und der Rohrinhalt durch ein "Blauband"-Filter filtriert. Der weiße Rückstand ist $(C_6H_5)_2N\text{-}NH_2 \cdot HCl$. Von der ätherischen Lösung wird an der Ölpumpe der Äther abgezogen. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl.

C) Infrarot-Spektren von Thiophosphorylverbindungen

I. Das Infrarot-Spektrum von Thiophosphoryltrifluorid[64]

Bisher liegen keine Angaben über ein Infrarot-Spektrum von SPF_3 in der Literatur vor[23]. Aus Mikrowellenspektren[11], durch Elektronenbeugung an gasförmigem SPF_3[10] und aus Ramanspektren[65] ergab sich für SPF_3 C_{3v}-Symmetrie (symmetrischer Kreisel $I_A = I_B \neq I_C$). Eine Bestätigung der Symmetrie des Moleküls ergäbe die Kontur der Parallelbanden im Infrarot-Spektrum.

Zur Charakterisierung wurde ein hochaufgelöstes Phosphorkernresonanzspektrum bei 10,1 Megahertz aufgenommen (s. Kap. D) I)). Es zeigt ein charakteristisches Quadruplett mit einer Aufspaltung von 1180 ± 16 Hz. Die chemische Verschiebung wurde gegen wässrige Phosphorsäure (85 %) als äußerem Standard mit -32 ppm bestimmt.

Für die Infrarot-Aufnahmen wurde eine 10 cm-Küvette mit KBr- und CsBr-Fenstern benutzt. Die Aufnahmen erfolgten am Leitz-Infrarotspektrografen No. 072 + No. 220 (NaCl- und KBr-Bereich), im CsBr-Bereich an einem Leitzgerät Modell III G (No. 372).

Die Reduktion der reduziblen Darstellung der Punktgruppe C_{3v} in der Basis der Verrückungsvektoren von SPF_3 ergibt für die eigentlichen Normalschwingungen

$$\Gamma_{Schw} = 3\,A_1 + 3\,E$$

Von den 6 zu erwartenden Grundschwingungen sind alle infrarot- und Raman-aktiv (ebenso alle Kombinations- und Oberschwingungen).

Die Zuordnung der Absorptionsbanden erfolgte an Hand des bekannten Ramanspektrums von SPF_3[65] und durch weiteren Vergleich mit den

Spektren ähnlicher Moleküle mit C_{3v}-Symmetrie (OPF_3, $OPCl_3$, $OPBr_3$, $SPCl_3$ und $SPBr_3$).

Die Theorie[66] fordert 3 Parallelbanden (die zur irreduziblen Darstellung A_1 gehören) mit einem Übergangsmoment parallel zur Kreiselachse und 3 Senkrechtbanden (E) mit einem Übergangsmoment senkrecht zur Kreiselachse. Bei nicht zu hoher Auflösung läßt sich die Rotationsstruktur einer Bande nicht mehr erkennen, wobei sich jedoch die verschiedenen Bandentypen charakteristisch durch ihre Konturen unterscheiden. Bei den Parallelbanden ergibt sich neben einem P- und R-Zweig ein linienartiger Q-Zweig. Die Senkrechtbanden haben je nach Verhältnis der Trägheitsmomente verschiedene Enveloppe.

Die ermittelten Absorptionsbanden und deren Zuordnung gehen aus Abb. 1 und Tab. 3 hervor.

Die Lage der den Grundschwingungen entsprechenden Absorptionsbanden zeigt gute Übereinstimmung mit dem bekannten Ramanspektrum[17]. Von den 3 Parallelbanden weist lediglich ν_2, die nicht in unmittelbarer Nähe einer anderen Grundschwingung liegt, eine charakteristische Kontur auf.

Mit einer von Gerhard und Dennison[67] abgeleiteten Formel

$$\Delta\nu = \frac{S}{(kT/Ic)^{1/2}}$$

$$\text{mit } \log S = 0.72/(\beta + 4)^{1.13}$$

$$\text{und } \beta = (I_c/I_a - 1)$$

läßt sich bei Zugrundelegung der Werte $d_{PS} = 1,87$ Å, $d_{PF} = 1,53$ Å und dem Winkel FPF = 100,3° der P-R Abstand der Parallelbanden zu 17,3 cm^{-1} berechnen. Dies stimmt mit dem gemessenen Wert (bei 20°C) recht gut überein (vgl. Tab. 3).

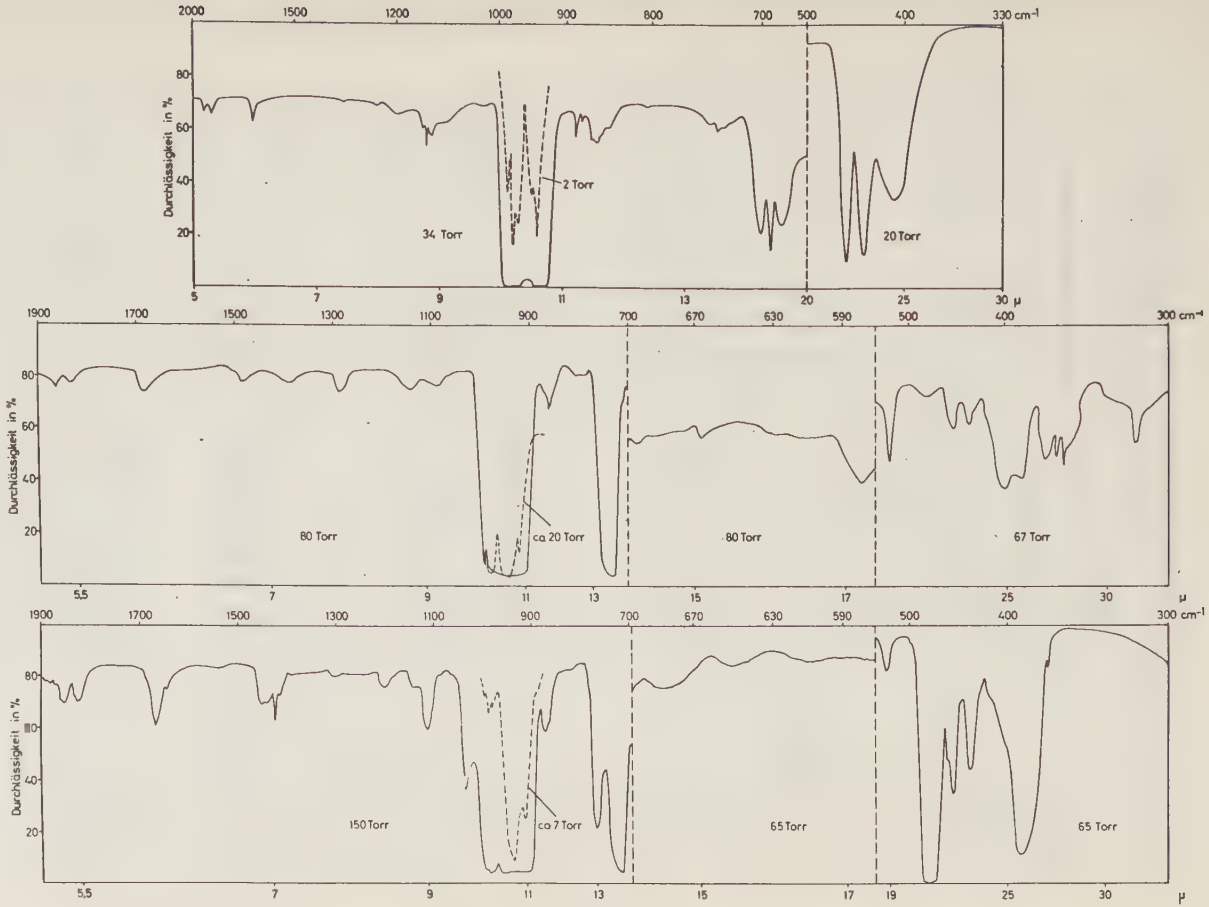


Abb. 1, 2a + b: (von oben) Infrarotspektren von SPF_3, SPF_2Cl und SPF_2Br

Tabelle 3: Absorptionsmaxima im IR-Spektrum von gasförmigem SPF_3

IR cm^{-1}	Charakterisierung	R[17] cm^{-1}
1923 (s)		
1880 (s)	$2\,\nu_4\,(A_1+E)$ (?)	
1672 (s)	$2\,\nu_5 + \nu_6\,(A_1+E)$ (?)	
1341 (ss)	$\nu_4 + \nu_5\,(A_1 + A_2 + E)$	
1250 (ss)	$2\,\nu_6 + \nu_2\,(A_1+E)$	
1214 (s)	$\nu_4 + \nu_6\,(A_1+A_2+E)$	
1143 P)		
1137 Q) (m)	$\nu_1 + \nu_6\,(E)$	
1125 R)		
975 (sst)	$\nu_4\,(E)$, $\nu_e\,(PF), \perp$	940 dp
944		
890 (s)	$2\,\nu_3\,(A_1)$ (?)	
880		
869		
863		
858 (m)	$\nu_1\,(A_1)$, $\nu_s\,(PF), \parallel$	874 p
852	$\nu_3 + \nu_5\,(E)$ (?)	
807 (ss)	$2\,\nu_5\,(A_1+E)$	
744 P		
737 Q (m)	$\nu_3 + \nu_6\,(E)$	
732 R		
703 P		
694 Q (st)	$\nu_2\,(A_1)$, $\nu\,(PS), \parallel$	695 p
686 R		
454 (st)	$\nu_3\,(A_1)$, $\delta_s\,(PF_3) \parallel$	440 p
437		
409 (st)	$\nu_5\,(E)$, $\delta_e\,(PF_3), \perp$	402 dp
(270) (st)	$\nu_6\,(E)$, $\rho_r\,(PF_3), \perp$	276 dp

II. Die Infrarotspektren von Thiophosphoryldifluorid-chlorid und Thiophosphoryldifluorid-bromid[48)]

Delwaulle und Francois[17, 20)] haben Ramanspektren vom SPF_2Cl und SPF_2Br gemessen. Es werden keine totalen Zuordnungen nach Gruppenfrequenzen und irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe C_s angegeben. IR-Spektren der beiden Verbindungen sind bisher nicht bekannt[68)].

Durch Ersatz eines F-Atoms im PSF_3 durch Cl bzw. Br erniedrigt sich die Symmetrie von C_{3v} nach C_s. Durch Elektronenbeugung an gasförmigem SPF_2Br wurde dieses von Secrist und Brockway[69)] nachgewiesen. Die Beziehungen zwischen den irreduziblen Darstellungen von C_{3v} und C_s gehen aus Tab. 4 hervor. Bei C_s-Symmetrie sind sämtliche Entartungen aufgehoben, wobei sich die Normalschwingungen nach den irreduziblen Darstellungen[70)]

$$\Gamma_{Schw} = 6\ A' + 3\ A''$$

klassifizieren. Sämtliche Grund-, Ober- und Kombinationsschwingungen sind infrarot- und Raman-aktiv. Die Theorie fordert 6 polarisierte Linien (A') und 3 depolarisierte Linien (A") im Ramanspektrum. 6 Grundschwingungen (A') sind symmetrisch und 3 (A") antisymmetrisch zur Symmetrieebene.

Da SPF_2Cl und SPF_2Br zur Gruppe der asymmetrischen Kreisel ($I_a \neq I_b \neq I_c$) gehören, die geringere Symmetrie als C_{2v}, C_{2h} und D_2 haben, ist nicht mit charakteristischen Banden-Enveloppen vom Typ A, Typ B und Typ C zu rechnen[71)].

Aus Tab. 5 gehen die von Delwaulle und Francois[17)] Raman-spektroskopisch ermittelten Schwingungsfrequenzen hervor. Tab. 6 und Abb. 2a

Tabelle 4: Korrelation zwischen irreduziblen Darstellungen von C_{3v} und C_s

C_{3v}	C_s
A_1 (IR + R), (p)	A' (IR + R), (p)
E (IR + R), (dp)	A' + A'' (IR + R), (dp)

Tabelle 5: Raman-spektroskopisch ermittelte Schwingungsfrequenzen (Grundschwingungen von SPF_2Cl und SPF_2Br). Die von den Autoren[17] angegebenen Depolarisationsgrade weisen Inkonsequenzen auf und sind daher nicht angegeben.

SPF_2Cl cm^{-1}	SPF_2Br cm^{-1}
941	930
913	899
729	711
539	462/74
394	384
359	298
314	288
252	231
209	175

Tabelle 6 a + b: Absorptionsmaxima im IR-Spektrum von gasförmigem SPF_2Cl (a) und SPF_2Br (b). Die in Klammern angegeb. Wellenz. berechnet, x) Lage des Bandenzentrums, zur Nichtunterscheidung von $\nu_s(PF)$ und $\nu_{as}(PF)$ vgl. Fußnote xx), §) oder Kombinations-Schwingungen.

a) SPF_2Cl

cm^{-1}	Zuordnung	irreduzible Darstellung
1865 (s)	binäre Oberschwingungen §)	
1835 (s)	der PF-Valenzschwingungen	
1680 (s)	$\nu(PF^{xx})$) + ν(PS)	
1480 (s)	2 ν(PS)	
1390 (s)	ν(PS) + $\delta(PF_2)$ + (264) ?	
1290 (s)	$\nu(PF^{xx})$) + 363	
1140 (s)	ν(PS) + $\delta(PF_2)$	
950 (sst), br x)	$\nu_s(PF)$ und $\nu_{as}(PF)$	A' und A"
860 (s)	ν(PCl) + 316	
795 (s)	$2\delta(PF_2)$	
735 (st)	ν(PS)	A'
695 (s)	370 + 316	
665 (s)	$\delta(PF_2)$ + (264)	
630 (s)	2 · 316	
578 (s)	363 + (216)	
543 (st)	νPCl	A'
480 (s)	(264) + (216)	
451 (m)	?	
433 (m)	2 · (216)	
400, 389 (st)	$\delta(PF_2)$	A'
370, 363, 357 (st), 316, (264), (216)	Deformations-schwingungen	2 A' + 2 A"

b) SPF_2Br

cm^{-1}	Zuordnung	irreduzible Darstellung
1850 (s)	binäre Oberschwingungen[§)]	
1822 (s)	der PF-Valenzschwingungen	
1665 (s)	$\nu(PF^{xx})$ + (PS)	
1445 (s)	$\nu(PF^{xx})$ + (296) + (174) ?	
1422 (s)	2 ν(PS)	
1197 (ss)	$\nu(PF^{xx})$ + (276)	
1140 (ss)	$\nu(PF^{xx})$ + (224)	
1110 (s)	$\nu(PF^{xx})$ + (174)	
1030 (s)	?	
940 (sst), br[x)]	ν_s(PF) und ν_{as}(PF)	A' und A''
870 (s)	ν(PS) + (174)	
762 (s)	535 + (224)	
709 (st)	ν(PS)	A'
685 (s)	389 + (296)	
650 (s)	$\nu(PF^{xx})$ - (296)	
613 (s)	(224) + 369	
553 (s)	2 · (276)	
535 (s)	?	
477 (st)	ν(PBr)	
448 (s)	2 · (224) oder (276) + (174)	A'
435 (s)	ν(PS) - (276)	
389 (st)	$\delta(PF_2)$	
(296)	Deformations-schwingungen	2 A' + 2 A''
(276)		
(224)		
(174)		

und b zeigen die Messungen[x)] im Bereich $4000 > \tilde{\nu}\ (cm^{-1}) > 300$. Die Banden, die der symmetrischen PF-Valenzschwingung und der asymmetrischen PF-Valenzschwingung entsprechen, überlagern sich teilweise im IR-Spektrum sowohl beim SPF_2Cl als auch beim SPF_2Br. Die Lage der PF-Valenzschwingungen scheint sowohl bei anorganischen Phosphoryl- und Thiophosphorylhalogeniden, als auch bei Verbindungen mit organischen Substituenten[72)] von der Summe der Elektronegativitäten der anderen Bindungspartner des Phosphoratoms abzuhängen. Diese Erscheinung läßt sich mit der Siebert'schen Regel erklären, die besagt, daß durch stark elektronegative Substituenten alle Bindungen des Zentralatoms eine Verstärkung der Bindekräfte erfahren, falls am Zentralatom unbesetzte Elektronenniveaus vorhanden sind[73), 74)].

Dieses wird ebenfalls, wenn auch in geringem Maße, in der Reihe OPF_2X (X=F, Cl und Br) für die PF-Valenzkraftkonstanten[xxx)] bzw. Bindungsgrade beobachtet wie Tab. 7 zeigt. Zu einem entsprechenden Ergebnis kommt Meisingseth[79)] in der Reihe BF_2X (X=F, Cl und Br) (vgl. auch C) c)[80)]). Für die entsprechenden Verbindungen SPF_2X scheint die Anwendung des Zweimassenmodells (Vernachlässigung aller Kopplungen) nicht zur Abschätzung von PF-Bindungsgraden geeignet zu sein, da für die PF-Valenzkraftkonstanten nicht der gleiche Gang beobachtet wird wie in der Reihe OPF_2X.

---

x) Die Spektren wurden mit einem Leitz-IR-Spektrographen aufgenommen.

xx) Zwischen $\nu_s(PF)(A')$ und $\nu_{as}(PF)(A'')$ wurde bei Kombinations- und Oberschwingungen nicht unterschieden, da aus dem IR-Spektrum die genaue Lage nicht zu ermitteln und zum anderen der Frequenzunterschied nicht sehr groß ist.

xxx) Zur näherungsweisen Berechnung der Kraftkonstanten wurde das Zweimassenmodell benutzt. Die Bindungsgrade wurden nach Siebert berechnet[75)]. Zur Berechnung der PF-Valenzkraftkonstanten wurde das arithmetische Mittel[76)] der Valenzschwingungs-Frequenzen[17)] benutzt.

Tabelle 7: PF-Valenzkraftkonstanten[xxx] (f_{PF}) und Bindungsgrade (N) in der Reihe OPF_2X (X=F, Cl und Br) (PF-Frequenzen bei Delwaulle et al.[17]).

	f_{PF} [mdyn/Å]	N_{PF}
X = F	6.20[+]	1.37
X = Cl	5.91	1.32
X = Br	5.80	1.29

[+] Die nach der Wilson'schen FG-Matrix-Methode berechneten PF-Valenzkraftkonstanten im POF_3 weichen erheblich voneinander ab. Es werden von verschiedenen Autoren[9, 23, 24, 73, 77, 78] Werte zwischen 6.31 und 4.62 mdyn/Å angegeben.

Tabelle 8: PO-Valenzkraftkonstanten[xxx] (f_{PO}) und Bindungsgrade (N_{PO}) in der Reihe OPF_2X (X=F, Cl, Br) (PO-Frequenzen bei Delwaulle et al.[17]).

	f_{PO} [mdyn/Å]	N_{PO}
X = F	12.2	3.05
X = Cl	11.3	2.83
X = Br	11.2	2.80

Tabelle 9: PS-Valenzkraftkonstanten und Bindungsgrade

	N_{PS}[9]	Siebert[74]	Ziomek et al.[23]	Gerding et al.[88]	Nagarajan[9]	Venkateswarlu et al.[77]
SPF_3	1.94	---	2.97	---	5.01	4.50
$SPCl_3$	1.90	4.14	3.03	4.2	4.95	---
$SPBr_3$	1.88	---	---	---	4.89	4.25

Ähnliche Überlegungen lassen sich über die Lage der PCl-Valenzschwingung[72] (d.h. als Funktion der Elektronegativität der anderen Bindungspartner) und damit über den PCl-Bindungsgrad bei verschiedenen Phosphoryl- und Thiophosphoryl-Verbindungen machen. Beim SPF_2Cl ist die Bande bei 543 cm^{-1} der PCl-Valenzschwingung zuzuordnen. (Eine relativ hohe Frequenz infolge der beiden F-Substituenten).

Über die Lage der PBr-Valenzschwingung liegen nicht viele Untersuchungen von[81)+] vor. Rice et al.[82] geben für Phosphornitrilhalogenide PBr-Valenzschwingungen im Bereich zwischen 435 bis 500 cm^{-1} an. Vergleicht man die Ramanfrequenzen von Delwaulle und Francois in bromhaltigen Phosphoryl- und Thiophosphoryl-Verbindungen, so ergibt sich daß die Lage der PBr-Valenzschwingungen ebenfalls stark (bzw. bei PBr_2- und PBr_3-Gruppierungen die Durchschnittsfrequenzen) von der Elektronegativität der anderen Substituenten abhängt, und zwar im Sinne einer Verschiebung nach höheren Wellenzahlen bei höherer Elektronegativität. Wir ordnen die Bande bei 477 cm^{-1} der PBr-Valenzschwingung zu. (Gleichfalls eine relativ hohe Frequenz wie bei der PCl-Valenzschwingung im SPF_2Cl).

Vor einer Diskussion der PS-Valenzschwingung soll zum Vergleich die PO-Valenzschwingung in Phosphoryl-Verbindungen diskutiert werden. Untersuchungen von Bell, Heisler, Tannenbaum und Goldenson[83] ergaben, daß sich die Lage der PO-Valenzschwingung von Phosphoryl-Verbindungen aus der Summe der Elektronegativitäten Σx_i der Substituenten näherungsweise berechnen läßt. Die Autoren fanden folgenden Zusammenhang:

+) Abgesehen von einigen einfachen anorganischen Verbindungen u.a. PBr_3, $OPBr_3$, $SPBr_3$.

$$\lambda(\mu) = \frac{39.96 - \Sigma x_i}{3.995}$$

Die Ergebnisse von Bell et al. zeigen, daß mechanische Kopplung der PO-Valenzschwingungen mit PX-Schwingungen in Phosphoryl-Verbindungen nur eine geringe Rolle spielen. Dies berechtigt in der homologen Reihe OPF_2X (X=F, Cl und Br), die PO-Valenzkraftkonstanten nach dem Zweimassenmodell näherungsweise zu berechnen (Tab. 8).

Die von verschiedenen Autoren nach der Wilson'schen F. G. -Matrix-Methode berechneten PO-Valenzkraftkonstanten im POF_3 weichen relativ stark voneinander ab. Es werden Werte zwischen 11,9 und 9,8 mdyn/Å angegeben[9, 23, 24, 73, 77, 78]. Aus Tab. 8 geht hervor, daß die Valenzkraftkonstante der PO-Bindung in der homologen Reihe durch Ersatz eines F-Atoms durch andere Halogenatome mit geringerer Elektronegativität geschwächt wird. Weiterhin sind nach dem Siebert'schen Verfahren[75] Bindungsgrade berechnet.
Hierbei wurde allerdings nicht die korrigierte Formel[73]

$$N = 0.69\frac{f_N}{f_1} + 0.37$$

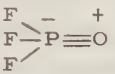
mit welcher Siebert Bindungsgrade für OPF_3, $POCl_3$ und $OPBr_3$ berechnete, benutzt, sondern die unkorrigierte Formel

$$N = \frac{f_N}{f_1}$$

Als Grund hierfür sei angegeben, daß hierdurch für OPF_3 sich ein PO-Bindungsgrad 3 ergibt, der mit dem von Wagner[84] auf der Basis einer LCAO-MO-Methode berechneten übereinstimmt.

Wagner[85] hat eine MO-Methode entwickelt, die es erlaubt, den π-Bindungsgrad in einfachen anorganischen Verbindungen wie z.B. den

Phosphorylhalogeniden zu berechnen und die weiterhin hierbei die Polaritäten der XP-Bindungen und PO-Bindungen und die wechselnde Hybridisierung des π-Bindungs-Orbitals des Phosphoratoms berücksichtigt. Für die PO-Bindung im OPF_3 ergab sich hierbei ein π-Bindungsgrad von 1.983, so daß Wagner folgende Valenzstrukturformel für POF_3 vorschlug:



Während sich nach den Untersuchungen von Bell et al.[83] ein Zusammenhang zwischen der Art der Substituenten am P-Atom und der PO-Valenzfrequenz ergeben hatte, war dies bei den entsprechenden PS-Verbindungen nicht der Fall. Ebenso war anfangs der Frequenzengang der PS-Valenzschwingung in der Reihe SPF_2X nicht zu erklären. Hooge und Christen[86] konnten erstmals Beziehungen zwischen der PS-Valenzschwingung in verschiedenen Thiophosphoryl-Verbindungen (SPX_3) und der Art der Substituenten am Phosphoratom aufstellen. Die Untersuchungen der Autoren ergaben, daß von maßgeblichem Einfluß auf die Lage der PS-Valenzschwingung nicht die Elektronegativität der Substituenten ist, sondern die Masse der Substituenten-Atome und die PX-Valenzkraftkonstanten. Unter Zugrundelegung der Frequenzgleichungen zur irreduziblen Darstellung A_1 von Wagner[87] und einem Wert von 4,2 mdyn/Å für die PS-Valenzkraftkonstante in allen untersuchten Verbindungen konnten Hooge und Christen die Lage der PS-Valenzschwingung in guter Übereinstimmung mit gemessenen Werten berechnen. Für die anderen Größen (darunter die PX-Valenzkraftkonstante) in den Frequenzgleichungen wurden plausible Annahmen gemacht. Hiermit war bewiesen, daß die Lage der PS-Valenzschwingung nicht maßgeblich durch einen Einfluß der Substituenten auf die Größe der PS-Valenzkraftkonstanten bedingt ist, sondern daß die Verschiebung der PS-Valenzschwingung durch mechanische Kopplung mit den PX-Valenzschwingungen erfolgt.

Der Grund für den Unterschied zu den entsprechenden Phosphoryl-Verbindungen ist durch den geringen Ionencharakter der PS-Bindung (nach Pauling 8 %) bedingt.

Zingaro[86a] gibt ebenfalls eine empirische Beziehung zur Berechnung der Lage der PS-Schwingungen in Thiophosphoryl-Verbindungen an. Bestimmend wird in der Gleichung eine Größe σ^x, die ein Maß für die Elektronen-anziehende Wirkung der Substituenten am P-Atom darstellt. Eine Kopplung der PS-Schwingung mit anderen Schwingungen wird im Gegensatz zu Hooge und Christen außer acht gelassen[+].

Nach unseren Ergebnissen sind zwar die von Hooge und Christen[86] angegebenen halquantitativen Regeln für eine breite Klasse von Thiophosphoryl-Verbindungen gültig, jedoch nur dann, wenn die Summe der Elektronegativitäten der Substituenten nicht zu groß ist. Die Lage der PS-Valenzschwingungen im SPF_3 ordnet sich nicht in folgende von den Autoren aufgestellte Regel ein:

$$\nu_{(PS)} \gtrless 675 \begin{cases} \nu_{(PX)} < 675 \\ \nu_{(PX)} > 675 \end{cases}$$

Das läßt vermuten, daß sich die PS-Valenzkraftkonstante, wenn auch in geringem Maße von einer Verbindung zur anderen ändert, falls sehr starke Elektronegativitäts-Unterschiede der Substituenten vorliegen, und zwar sollte die Änderung in der gleichen Richtung wie bei analogen Phosphoryl-Verbindungen erfolgen. Exakt berechnete PS-Valenzkraftkonstanten könnten diesen Sachverhalt bestätigen. Die von verschiedenen Autoren berechneten Werte für SPX_3-Verbindungen (Tab. 9) weichen leider stark voneinander ab und weisen Inkonsequenzen auf.

[+] Eine Abschätzung der Lage der PS-Valenzschwingung nach Zingaro[86a] weist selbstverständlich weniger rechnerische Schwierigkeiten auf.

Eine Diskussion der Werte von Ziomek erübrigt sich. Die von Nagarajan berechneten Kraftkonstanten stehen in einem gewissen Widerspruch zu den Überlegungen von Hooge und Christen, die mit einer PS-Valenzkraftkonstanten von 4,2 mdyn/Å für alle untersuchten Thiophosphoryl-Verbindungen richtige PS-Valenzschwingungen berechnen konnten, jedoch starke Abweichung für PSF_3 fanden. Der Abfall der PS-Valenzkraftkonstanten in der obigen Reihenfolge bei Nagarajan und Venkateswarlu bestätigt die Annahme, daß auch ein Einfluß der Elektronegativität der Liganden am Phosphor auf die Größe der PS-Valenzkraftkonstanten gegeben ist wie bei den entsprechenden Phosphoryl-Verbindungen, wenn auch in geringerem Maße.

Falls wir die Regel von Hooge und Christen etwas abändern, läßt sich der Gang der Lage der PS-Valenzschwingungen in der Reihe SPF_2X (X=F, Cl, Br) (Tab. 5 und 6) qualitativ verstehen. Teilt man nämlich die Thiophosphoryl-Verbindungen in verschiedene Gruppen ein, mit starken und weniger stark elektronegativen Substituenten, zwischen denen die PS-Valenzkraftkonstante in zu vernachlässigendem Maße variiert, so läßt sich innerhalb dieser Gruppen der Gang der PS-Valenzschwingung durch die verschieden starke Kopplung mit den PX-Valenzschwingungen rein mechanisch im Einklang mit Hooge und Christen erklären. Nimmt man nämlich für eine "PSF_2-Gruppierung" eine hypothetische konstante PS-Valenzkraftkonstante an (eine PS-Verbindungsklasse mit höherer Elektronegativitäts-Summe der Substituenten als in den von Hooge und Christen untersuchten Verbindungen), so müßte nach Hooge und Christen durch ein weiteres F-Atom als Substituent die PS-Valenzschwingung sich bei SPF_3 nach niederen und beim SPF_2Cl und SPF_2Br nach höheren Wellenzahlen verschieben und zwar mehr beim SPF_2Cl, da die PCl-Valenzschwingung höher liegt als die PBr-Schwingung. Eine Betrachtung nach Zingaro[86a] (von maßgeblichem Einfluß auf die Lage der PS-Valenzschwingung ist die Summe der

Elektronegativitäten am P-Atom) könnte dagegen den Frequenzgang $\nu_{PS}(SPF_2Cl) > \nu_{PS}(SPF_2Br) > \nu_{PS}(SPF_2F)$[20] nicht erklären. Die bisher nicht diskutierten Grundschwingungen sind Deformationsschwingungen. Außer bei den Banden bei 400/389 cm^{-1} hat es vermutlich keinen Sinn, anderen Banden Gruppenfrequenzen zuzuordnen, da diese wahrscheinlich zu wenig charakteristisch sind. Eine analoge Zuordnung, die von Gillespie und Robinson[89] für das Sulfurylbromfluorid (O_2SBrF mit C_s-Symmetrie) für die Deformationsschwingungen vorgenommen worden ist, erscheint hier nicht als charakteristisch. (SO_2-Deformations-, SO_2-Schaukel, SF-Nick- und eine Torsionsschwingung).

III. Das Infrarotspektrum von Thiophosphoryltrihydrazid[90)]

Bisher sind keine schwingungsspektroskopischen Daten vom Thiophosphoryltrihydrazid bekannt. Eine Untersuchung des IR-Spektrums der Verbindung erschien im Hinblick auf eine Diskussion mit den von Steger[91, 92)] am Phosphoryl- und Thiophosphoryl-triamid gemessenen und eingehend diskutierten Frequenzdaten interessant.

a) Allgemeines über das IR-Spektrum von Thiophosphoryltrihydrazid

Aus Tab. 10 gehen die Hauptabsorptionsmaxima im IR-Festkörperspektrum (KBr - Preßtechnik) von $SP(NH\text{-}NH_2)_3$ hervor. Die meisten der angegebenen Schwingungsfrequenzen ordnen wir auf Grund der Intensität der entsprechenden Banden Grundschwingungen zu. Bei einigen Banden bereitet es Schwierigkeiten, zwischen Grundschwingungen einerseits und Kombinations- bzw. Oberschwingungen andererseits zu unterscheiden (vgl. Tab. 10 und Abb. 3).

Thiophosphoryltrihydrazid besteht aus 15 Atomen und besitzt damit 45 Schwingungsfreiheitsgrade. Da dem Molekül wahrscheinlich eine so geringe Symmetrie zukommt, was bei der symmetriebedingten Entartung nicht vorkommen sollte, sind 45 Grundschwingungen zu erwarten. Das ermittelte Spektrum zeigt jedoch, daß viele Normalschwingungen zufällig entartet sein müssen. Das berechtigt dazu, die Schwingungsfrequenzen einem vereinfachten Modell zuzuordnen. Hierbei sollen näherungsweise die "NH-Schwingungen" von den Schwingungen des Gerüstes $SP(N\text{-}N)_3$ separiert werden und weiterhin für das Gerüst C_3-Symmetrie angenommen werden.

b) Die NH-Schwingungen

Unter NH-Schwingungen soll hier Schwingungen verstanden werden, die im wesentlichen in der Gruppe $NH\text{-}NH_2$ erfolgen, wobei haupt-

Tabelle 10: Absorptionsmaxima im IR-Spektrum von festem $SP(NH\text{-}NH_2)_3$

cm^{-1}	Intensität	
3500	ss	H_2O (aus KBr ?)
3325		
3320	st	
3260	st	NH-Valenzschwingungen
3215 (Oberschwing. ?)	s	
3120	st	
2940	ss	
2860	s-m	Ober- bzw. Kombinationsschwingungen oder H-Brückeneffekte?
2780	ss	
1615		
1613	st	$\delta(NH_2)$
1450	s-m	
1390	m	Kombinations- bzw. Oberschwingungen und $\gamma(NH_2)$?
1387		
1318	s	
1282	s	
1163	st	
1145	sch	δ (NNH)
997	s	2 x 500
957	m-st	$\delta(NNH_2)$,
909	st	ν(N-N),
865	st	und ν_{as}(PN)
813	m-st	
715	m-st	ν_s(PN)
615	m-st	ν(PS)
500		
460		
354	m-st	Gerüstdeformationsschwingungen
315		

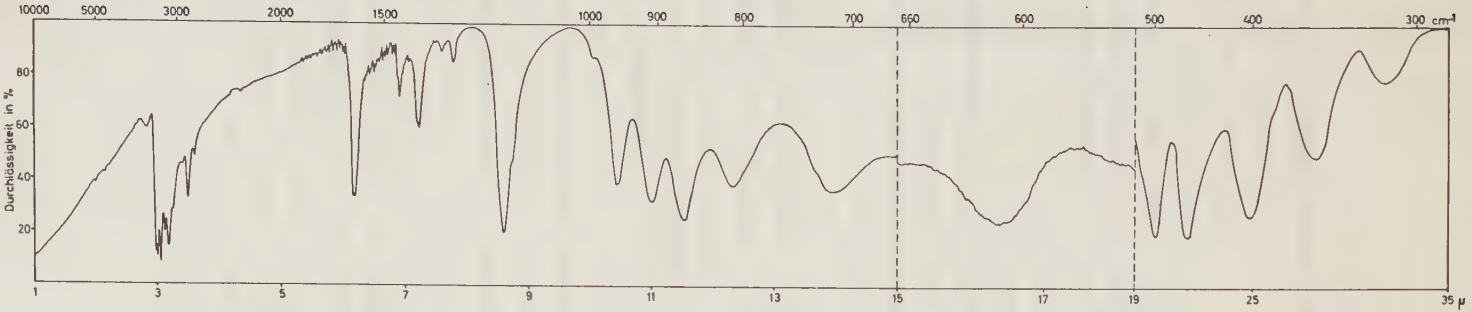


Abb. 3: Infrarotspektrum von $SP(NH\text{-}NH_2)_3$

sächlich die Wasserstoffatome beteiligt sind.

Für die isoliert betrachtete Gruppe $NH\text{-}NH_2$ sind 9 Schwingungen zu erwarten (Tab. 11), die sich bei angenommener C_s-Symmetrie[93] (Hydrazin besitzt allerdings C_2-Symmetrie) wie folgt auf die irreduziblen Darstellungen von C_s verteilen lassen (Tab. 11). (Die (NN)-Schwingung soll jedoch bei unserem Modell mit zu den Gerüstschwingungen gerechnet werden.)

Die Zuordnung der NH-Schwingungen zu einem $NH\text{-}NH_2$-Modell beinhaltet eine weitere Vereinfachung nämlich die, daß eine Kopplung zwischen den in Tab. 11 aufgeführten Schwingungen in den 3 äquivalenten $NH\text{-}NH_2$-Gruppen außer acht gelassen wird.

Während sich die Lage der verschiedenen NH-Valenzfrequenzen eindeutig von allen anderen Schwingungsfrequenzen abhebt, ist die Zuordnung der einzelnen Schwingungsfrequenzen zu den Schwingungen $\nu(NH)$, $\nu_s(NH_2)$ und $\nu_{as}(NH_2)$ schwieriger, da mögliche Kopplungen innerhalb der $NH\text{-}NH_2$-Gruppen (wahrscheinlich zu vernachlässigen), das Auftreten von Oberschwingungen in diesem Bereich (hauptsächlich $2\,\delta(NH_2)$), und Wasserstoffbrückenbindungseffekte (vgl. [92]) die Zuordnung erschweren. Es ist jedoch als wahrscheinlich anzunehmen, daß die höchste der gemessenen NH-Valenzfrequenzen (aufgespalten?) der $\nu(NH)$-Schwingung zuzuordnen ist, da diese im allgemeinen höher liegt als die $\nu(NH_2)^{+)}$-Frequenzen. Von den beiden $\nu(NH_2)$-Frequenzen ist wahrscheinlich $\nu_{as}(NH_2) > \nu_s(NH_2)^{+)}$. Da weiterhin beim Methylhydrazin im Bereich der NH-Valenzfrequenzen Banden bei 3177, 3245 und 3317 cm^{-1} beobachtet worden sind[94], die man in obiger Reihenfolge $\nu_s(NH_2)$, $\nu_{as}(NH_2)$ und $\nu(NH)$ zuordnen würde, ist im Falle des $SP(NHNH_2)_3$ als möglich anzunehmen, daß die Frequenzen 3260 und

---

+) vgl. Diskussion bei Goubeau et al.[93]

3120 cm^{-1} der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung der NH_2-Gruppe entsprechen. Eine sichere Zuordnung kann das allerdings nicht sein.

Weitaus schwieriger gestaltet sich noch die Zuordnung der Deformationsschwingungen der NH-NH_2-Gruppe (vgl. auch [92]). Die von anderen Autoren[94] am $CH_3N_2H_3$, NaN_2H_3[93] und $Zn(N_2H_3)_2$[93] gemessenen Frequenzen gehen aus Tab. 12 hervor (einschließlich der NH-Valenzschwingungen). Während die Zuordnung der Bande bei 1615/1613 cm^{-1} zur $\delta(NH_2)$-Schwingung eindeutig ist, da in diesem Bereich bei Verbindungen mit einer NH_2-Gruppierung im allgemeinen eine Absorptionsbande auftritt, die dieser Schwingung zuzuordnen ist[95], gilt das für die weiteren Deformationsschwingungen nicht. Im Bereich der $\gamma(NH_2)$-Schwingungen treten nach Goubeau et al.[93] im Falle des N_2H_4, NaN_2H_3 und $Zn(N_2H_3)_2$ und ebenso beim $SP(N_2H_3)_3$ mehrere mittelstarke bis schwache Banden auf[+], die z. T. allerdings auch Ober- bzw. Kombinationsschwingungen angehören können (Tab. 10). Die Bande bei 1163 cm^{-1} ist mit großer Wahrscheinlichkeit der δ(NNH)-Schwingung zuzuordnen, da diese in ähnlichen Verbindungen im gleichen Bereich beobachtet wird (Tab. 12).

Im Bereich zwischen 1000 und 1800 cm^{-1} sind sowohl Deformationsschwingungen der N_2H_3-Gruppierung als auch Gerüstschwingungen zu erwarten: δNNH_2, ν_{as}(PN), ν(NN). Eine eindeutige Trennung ist schwierig. Im Spektrum hingegen treten 4 mittlere bis starke Banden

---

[+] Eine derartige Aufspaltung im Bereich der Deformationsschwingungen wird des öfteren beobachtet[93]. Folgende Erklärungen können hier gegeben werden: a) Korrelationsfeldaufspaltung (mehrere Moleküle i. d. Elementarzelle), b) Zwischenmolekulare Wechselwirkung (H-Brückeneffekte), c) Kopplung der Schwingungen in den einzelnen N_2H_3-Gruppierungen.

auf. Mehrere Erklärungen sind möglich: Aufspaltung der $\delta(NNH_2)$-Schwingung durch Kopplung mit der entsprechenden Schwingung in den anderen Gruppen sowie das Auftreten von $\nu_s(NN)$ und $\nu_{as}(NN)$ (vgl. Abschnitt III.). Eine eindeutige Zuordnung nach Gruppenfrequenzen in diesem Bereich erscheint sehr zweifelhaft, zumal man mit einer starken Kopplung der $\nu(PN)$ und $\nu(NN)$-Schwingungen gleicher Rasse rechnen muß, die damit nicht mehr als charakteristisch anzusehen sind. Eine Zuordnung der höchsten beobachteten Frequenzen in diesem Bereich zur δNNH_2-Schwingung erscheint jedoch möglich.

Tabelle 11: Schwingungen der Gruppe $NH\text{-}NH_2$ [93]

	A'	A''
Valenzschwingungen Deformationsschwingungen	$\nu_s(NH_2)$, $\nu(NH)$, $(\nu(NN))$ $\delta(NH_2)$, $\delta(NNH_2)$, $\delta(NNH)$	$\nu_{as}(NH_2)$ $\rho(NH_2)$, τ

Tabelle 12: Schwingungsfrequenzen der Gruppe N_2H_3 in $CH_3N_2H_3$, NaN_2H_3 und $Zn(N_2H_3)_2$ in cm^{-1}.

$CH_3N_2H_3$ [94]	NaN_2H_3 [98]	$Zn(N_2H_3)_2$ [93]	Zuordnung
3317	3202	3202	ν(NH)
3245	3155	3155	$\nu_{as}(NH_2)$
3177	3100	3100	$\nu_s(NH_2)$
1587	1599	1583	$\delta(NH_2)$
1137	1330	1362	
	1232	1271	$\gamma(NH_2)$
		1157	
1122	1132	1069	δ(NNH)
	1103		
(oder 886 969 ?)	988 972	960	δNNH_2
816	847	908	ν(NN)

Tabelle 13: Gerüstschwingungen von $SP(NH_2)_3$ und $OP(NH_2)_3$ in cm^{-1}

$OP(NH_2)_3$	$SP(NH_2)_3$	Zuordnung
1200	660	ν(PO), ν(PS)
844	860	ν_s(PN)
725	715	ν_{as}(PN)
615	---	δ(PO)
455	460	δ_sPN
309	?	δ_{as}PN

Tabelle 14: Schwingungen des Gerüstes $SP(N\text{-}N)_3$

A	E	
ν_s(PS), ν_s(PN), ν_s(NN)	ν_{as}(PN), ν_{as}(NN)	5 Valenzschwingungen
3	4	7 Deformationsschwingungen

c) Die Gerüstschwingungen

Zur Diskussion und Zuordnugn der Gerüstschwingungen wollen wir ein Modell $SP(N\text{-}N)_3$ mit der Symmetrie C_3 zugrundelegen. Aus der Reduktion der reduziblen Darstellung in der Basis kartesischer Verrückungs-Koordinaten der Atome

$$\Gamma_{Schw} = 6\,A + 6\,E$$

ergeben sich für das Gerüst 12 Normalschwingungsfrequenzen (18 Schwingungen, alle IR- und Raman-aktiv). Eine weitere Klassifizierung ist aus Tab. 13 ersichtlich.

Aus Tab. 14 geht hervor, daß 6 Valenzschwingungen der dort angegebenen Bezeichnung zu erwarten sind. Eine sichere Zuordnung scheint jedoch nur für ν(PS):615 cm^{-1}, ν_{as}(PN):718 cm^{-1} sinnvoll. Bei den anderen drei möglichen Valenzschwingungen, die unter den Banden zwischen 1000 und 800 cm^{-1} möglicherweise auftreten (vgl. Abschnitt II.) möchten wir keine eindeutige Zuordnung treffen. Hierbei muß damit gerechnet werden, daß die beiden ν_s(NN) und ν_{as}(NN)-Schwingungen wegen zu geringer Kopplung zufällig entartet sind. In Tab. 13 sind zum Vergleich die Schwingungen des OPN_3 bzw. SPN_3-Gerüstes im Phosphoryltriamid bzw. Thiophosphoryltriamid zusammengestellt.

Aus dem Vergleich der Schwingungsdaten der Triamide (Tab. 13) mit dem Trihydrazid geht hervor (Tab. 10), daß die ν_{as}(PN) praktisch konstant ist und daß eventuell mit der Möglichkeit gerechnet werden kann, daß die Bande bei 865 cm^{-1} näherungsweise der asymmetrischen PN-Valenzschwingung entspricht (vgl. Tab. 10 und 13).

Von den sieben möglichen Deformationsschwingungsfrequenzen bei angenommener C_3-Symmetrie des Gerüstes zu

$$\Gamma_{Sch} = 3\,A + 4\,E$$

werden fünf beobachtet. Die geringere Zahl mag entweder dadurch bedingt sein, daß weitere außerhalb des Meßbereiches liegen oder daß verschiedene zufällig zusammenfallen. Eine weitere Möglichkeit wäre, daß die zur irreduziblen Darstellung A_2 gehörende Deformationsschwingung bei einem zugrundegelegten C_{3v}-Modell des Gerüstes (bei C_{3v} IR-inaktiv) zu geringe Intensität besitzt. Hier ergäbe sich eine Klassifizierung der Gerüstschwingungen nach

$$\Gamma_{Sch} = 5\,A_1 + A_2 + 6\,E$$

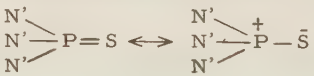
Eine nähere Bezeichnung der Gerüstdeformationsschwingungen erscheint nicht sinnvoll, da hier der Begriff der charakteristischen Gruppenschwingung weitgehend seinen Sinn verliert.

d) Valenzschwingungen und Bindungsverhältnisse

Nimmt man für Verbindungen des Typs XPY_3 (Phosphoryl- und Thiophosphorylverbindungen) an, daß die σ-Bindungen durch ein sp^3-Hybrid am P-Atom zustandekommen, so können, wie sich gruppentheoretisch zeigen läßt, weiterhin zwei starke $d_\pi - p_\pi$-Bindungen[96] zwischen dem Phosphoratom und den Liganden gebildet werden. Weiterhin läßt sich theoretisch zeigen, daß sich besonders bei sehr elektronegativen Liganden (X und Y) starke π-Bindungen ausbilden können[97, 98]. Dieser theoretische Befund findet seine Bestätigung in der empirischen Formel von Bell et al.[83], die einen Zusammenhang zwischen ν(PO) und der Summe der Elektronegativitäten darstellt. Zu ähnlichen Ergebnissen führen ebenfalls δ_{31p}-Werte[99, 100] in Phosphoryl- und Thiophosphorylhalogeniden. Wegen des geringeren Elektronegativitäts-

unterschiedes zwischen P und S scheinen einerseits die PS-Bindungsgrade in Thiophosphorylverbindungen kleiner zu sein als die PO-Bindungsgrade in entsprechenden Phosphorylverbindungen und zum anderen ist ein weitaus geringerer Einfluß der Elektronegativität der Liganden auf die Lage von ν(PS) in Thiophosphorylverbindungen spürbar als entsprechend auf ν(PO) in Phosphorylverbindungen. Der von Popov et al.[102] vertretenen entgegengesetzten Ansicht kann nicht beigepflichtet werden (vgl. hierzu auch [48]). Im Gegensatz zu der ν(PO)-Schwingung sind Änderungen der ν(PS)-Schwingungen in großem Maße auf mechanische Kopplung zurückzuführen[86]. Im vorliegenden Bereich liegt die ν(PS)-Frequenz im Erwartungsbereich nach Hooge und Christen[86] und fällt praktisch mit der entsprechenden Schwingung im $SP(NH_2)_3$[92] zusammen[+].

Hiermit scheint gesichert, daß in den Hydraziden und Amiden praktisch gleiche PS-Bindungsgrade vorhanden sind. Nach Steger[92] liegen hier Bindungen zwischen einer Einfach- und Doppelbindung vor, entsprechend den beiden mesomeren Grenzformen



bzw. einer nicht stark ausgeprägten p_π - d_π -Bindung zwischen P und S.

Theoretisch ist, wie auch von Steger[92] erörtert wird, eine d_π - p_π -Bindung zwischen P (leeres $d_{x^2-y^2}$- bzw. d_{z^2}-Orbital) und N (besetztes p-Orbital geeigneter Symmetrie) möglich. Aus der Lage der

---

[+] R.A. Chittenden und W.C. Thomas[103] geben für ν(PS) in Verbindungen mit PN-Bindungen einen Bereich zwischen 622 und 662 cm^{-1} an.

ν_{as}(PN)-Frequenz, die mit derjenigen in $OP(NH_2)_3$ und $SP(NH_2)_3$ praktisch übereinstimmt und den Überlegungen von Steger[92] darf jedoch geschlossen werden, daß im Trihydrazid wie in den Triamiden praktisch ideale PN-Einfachbindungen und keine π-Bindungen vorliegen. Eine zusammenfassende Darstellung über schwingungsspektroskopische Untersuchungen an PN-Verbindungen im Zusammenhang mit den Bindungsverhältnissen wird von Siebert[104] gegeben.

Die ν(NN)-Schwingung, die beim Hydrazin bei 875 cm^{-1} [101] liegt, kann in diesem Zusammenhang nicht mehr erörtert werden, da ihre Lage sich nicht eindeutig feststellen läßt.

IV. Die Infrarotspektren der Alkylamide und des Phenylhydrazids der Difluorthiophosphorsäure[105]

Ebenso wie die Infrarotspektroskopischen Daten des Thiophosphoryltrifluorids, des -difluorid-chlorids und des -difluorid-bromids bisher unbekannt waren, gilt diese Tatsache auch für die Alkylamide der Difluorthiophosphorsäure, obwohl diese Substanzen schon längere Zeit[28] synthetisiert waren. Da es aber für die voranstehenden präparativen Untersuchungen (vgl. Kap. B) III.) unerläßlich war, etwas über die Lage der PF- und PS-Valenzschwingung zu erfahren, ferner über die Systematik ihrer Verschiebung bei Veränderungen an der Kohlenstoffkette unterrichtet zu sein, wurden die nachfolgenden IR-Spektren aufgenommen und soweit als möglich durch Vergleich mit ähnlichen Verbindungen Zuordnungen getroffen.

a) Das IR-Spektrum von $(CH_3)_2N\text{-}PSF_2$

Aus Abb. 4 und Tab. 15 sind die gemessenen Hauptabsorptionsmaxima von $(CH_3)_2N\text{-}PSF_2$ zu ersehen. Schwache Banden, die mit Sicherheit keinen Grundschwingungen des Moleküls entsprechen, sind in Tab. 15 nicht enthalten. Weiterhin sind zum Vergleich die für $(CH_3)_2N\text{-}POCl_2$ [106, 107], $[(CH_3)_2N]_2POF$[108], $[(CH_3)_2N]_2POCl$[106] und $[(CH_3)_2N]_2PO(CN)$[108] ermittelten Schwingungsfrequenzen mit angegeben. Während die Zuordnung der Banden bei ca. 2900 cm^{-1} zu den CH-Valenzschwingungen[109] und der Banden bei ca. 1470 cm^{-1} zu $\delta_{as}(CH_3)$-Schwingungen keine Schwierigkeiten bereitet, gilt das für die weiteren Banden zwischen 1450 und 900 cm^{-1} nicht. In diesem Bereich sind für die in der Tab. 15 angegebenen Verbindungen folgende Schwingungen zu erwarten: $\delta_s(CH_3)$, $\rho(CH_3)$, $\nu_s(NC)$ und $\nu_{as}(NC)$.

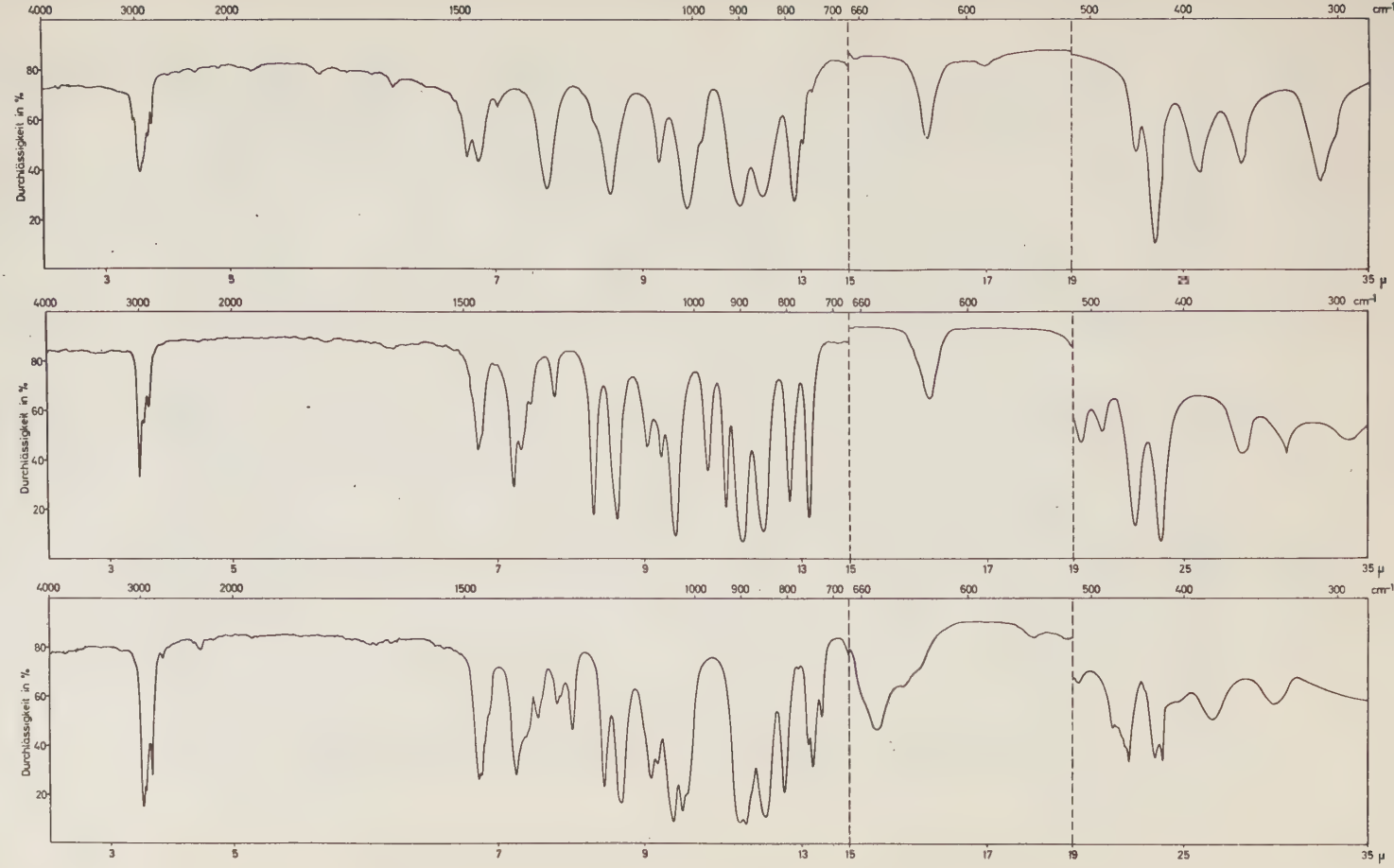


Abb. 4, 5, 6: (von oben) Infrarotspektren von $(CH_3)_2N\text{-}PSF_2$, $(C_2H_5)_2N\text{-}PSF_2$ und $n\text{-}(C_3H_7)_2N\text{-}PSF_2$

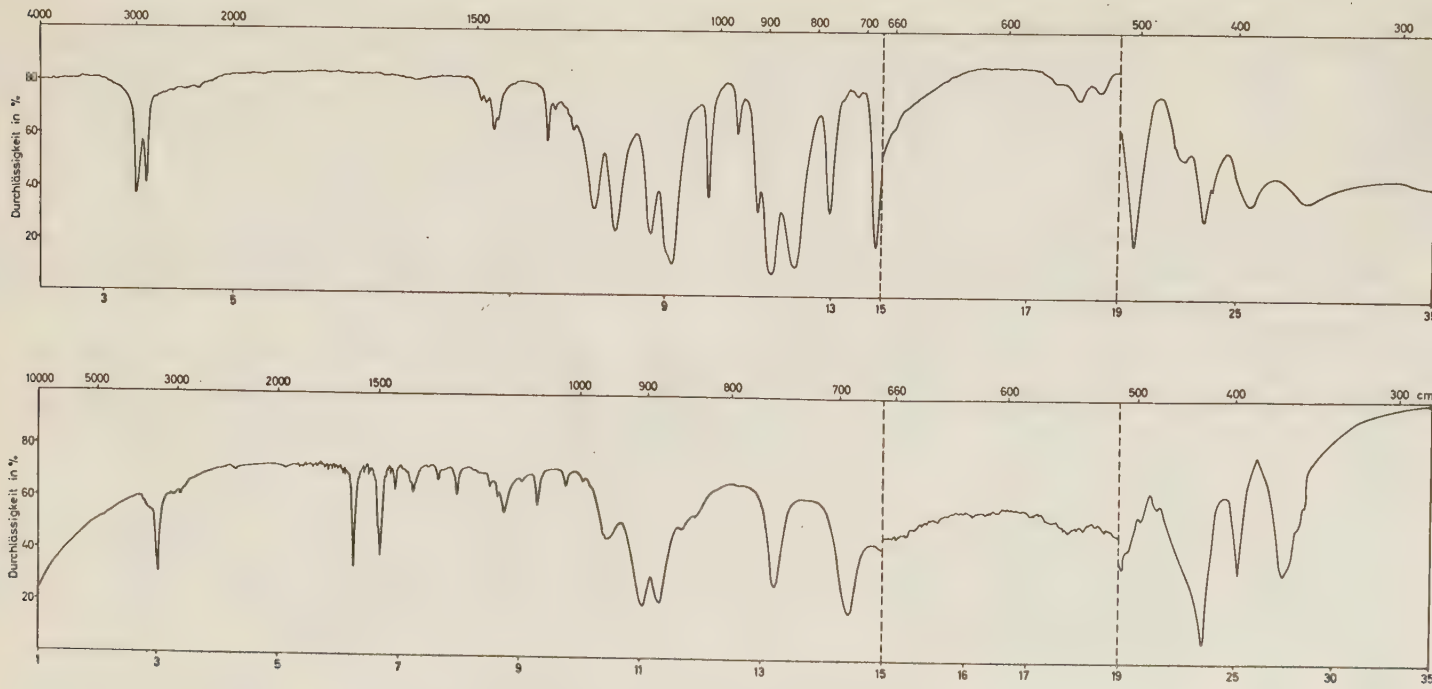


Abb. 7, 8: (von oben) Infrarotspektren von $(CH_2)_4N\text{-}PSF_2$ [x)] und $C_6H_5NH\text{-}NH\text{-}PSF_2$ [x)]

x) s. S. 54

Tabelle 15: Hauptabsorptionsmaxima im IR-Spektrum von $(CH_3)_2NPSF_2$, $(CH_3)_2NPOCl_2$ [106] a), $[(CH_3)_2N]_2POF$ [108] a), $[(CH_3)_2N]_2POCl$ [106] a), $[(CH_3)_2N]_2PO(CN)$ [108] a) in cm^{-1}.

$(CH_3)_2N$ PSF_2	$(CH_3)_2N$ $POCl_2$	$[(CH_3)_2N]_2$ POF	$[(CH_3)_2N]_2$ PO(CN)	$[(CH_3)_2N]_2$ PO(Cl)	Mögliche Zuordnung
3040 (s)	3096 (s)				
2960 (st)	2941 (m)	2976 (st)	2958 (st)	2850	ν(CH)
2870 (s)	2817 (s)		2849 (m)		
1490 (m)	1477 (m)	1493 (m)	1488 (m)	1485	$\nu_{as}(CH_3)$
1463 (m)	1453 (m)	1464 (st)	1460 (m)	1468	
1422 (s)			1412 (s)		
1317 (st)	1307 (st)	1312 (st)	1309 (st)	1307	$\delta_s(CH_3)$?
1180 (st)	1170 (st)	1186 1149 (st)	1186 1171 (st)	1175	$\rho(CH_3)$?
1075 (m)	1062 (m)	1068 (st)	1068 (st)	1068	
1013 (st)	989 (st)	1006 991 (st)	997 986 (st)	995	$\nu(NC_2)$?
902 (st)					ν(PF)
850 (st)		847			
782 (st)	723 (st)	787 (m)	759 (st)	755 (m)	
		762 (st) b)			ν(PN)
		746 (m)			
	675 (m)	694 (st)	694 (st)	672 (m)	
625 (m)					ν(PS)
446 425 386 (m-s) 356 309					δ (Gerüst)

a) ν(PO) und ν(CN) nicht mit aufgeführt

b) hier sind allerdings nur 2 Banden zu den beiden ν(PN) möglich

Nach Harvey und Mayhood[106] sowie McIvor und Hubley[110] sind Banden bei 1282 - 1360, 1190 und 1064 cm^{-1} charakteristisch für CN-Bindungen in Verbindungen mit $(CH_3)_2NP$-Gruppierungen. Eine eindeutige Zuordnung der Banden wird aber von den Autoren nicht angegeben. Wie aus einer Gegenüberstellung der Frequenzen in Tab. 15 hervorgeht, scheinen die Banden bei ca. 1310, 1170, 1070 und 1000 charakteristisch für Verbindungen mit $(CH_3)_2NP$-Gruppierungen zu sein.

Zu einer möglichen Klassifizierung dieser Banden ist folgendes zu sagen: Die Banden bei 1075 und 1013 cm^{-1} sind wahrscheinlich näherungsweise den beiden ν_s- und $\nu_{as}(CN)$-Schwingungen zuzuordnen und die Bande bei 1180 cm^{-1} einer $\rho(CH_3)$-Schwingung. Die Zuordnung der $\rho(CH_3)$-Schwingung erscheint sinnvoll, da in zahlreichen Verbindungen mit einer CH_3-N-Gruppierung in dieser Gegend eine Bande auftritt, die $\rho(CH_3)$ zugeordnet wird[94, 109, 111] (vgl. auch [112]). Harvay und Mayhood[106] bezeichnen hingegen die Banden bei ca. 1190 und 1064 cm^{-1} als $\nu(NC_2)$-Schwingungen (diese Zuordnung ist ebenfalls möglich) und die Banden zwischen 1000 und 980 cm^{-1} "Schwingungen der CH_3-(N)-Gruppen" zu, da die Autoren eine Verschiebung der Banden in diesem Bereich beobachten, falls die $(CH_3)_2N$-Gruppe durch eine $(CH_3CH_2)_2N$-Gruppe ersetzt wird. Hierzu muß allerdings gesagt werden, daß diese Verschiebung auch durch eine Kopplung mit "C-C-Gerüstschwingungen" verursacht werden kann.

Im sym.-Dimethylhydrazin[112] liegen die beiden (CN)-Schwingungen bei 1019 und 1099, im $(CH_3)_2NH$[111] bei 930 und 1024 und im $(CH_3)_3N$[111] bei 826 und 1043 cm^{-1}. Nur mit Vorbehalt kann die Bande bei 1317 cm^{-1} der $\nu_s(CH_3)$-Schwingung zugeordnet werden[x], da in verschiedenartigen

---

[x] Mit der Möglichkeit, daß die Bande bei 1422 cm^{-1} $\delta_s(CH_3)$ entspricht, muß gerechnet werden.

Verbindungen mit einer CH_3-N-Gruppierung Banden bei ca. 1410 cm^{-1} auftreten, die mit $\nu_s(CH_3)$ identifiziert werden[94, 111, 112].

Daß die Banden bei 902 und 850 cm^{-1} den beiden möglichen PF-Valenzschwingungen entsprechen, scheint dagegen eindeutig zu sein. Nach Daasch und Smith[21] liegen bei Verbindungen mit einer PF_2-Gruppierung die beiden ν(PF)-Valenzschwingungen zwischen 860 und 900 cm^{-1}. Hierbei muß allerdings bemerkt werden, daß nach Chittenden und Thomas[72] in verschiedenen Verbindungen mit einer PF_2-Gruppierung sich die beiden möglichen PF-Valenzschwingungen nicht immer feststellen lassen, sondern oft nur eine (weitere Literatur vgl.[48]).

Die Bande bei 787 cm^{-1} möchten wir der PN-Valenzschwingung zuordnen. Nach Holmstedt und Larsson[107] liegt ν(PN) im Bereich zwischen 680 und 750 cm^{-1}. Die Erhöhung gegenüber ν(PN) in $(CH_3)_2N$-$POCl_2$ mag durch eine mechanische Kopplung mit ν(PS) und vor allen Dingen durch eine Bindungsverstärkung der PN-Bindung durch Anwesenheit von zwei F-Atomen[48, 99] bedingt sein (Tab. 15).

Das Auftreten der PS-Bande bei 625 cm^{-1} entspricht einer PS-Bindung mit Doppelbindungscharakter.

Alle weiteren für das $(CH_3)_2N$-PSF_2 beobachteten Banden bei 445, 425, 386, 355 und 309 cm^{-1} entsprechen Deformationsschwingungen des

$$S = P\begin{smallmatrix}/\,F\\ -N-\\ \backslash\,F\end{smallmatrix} - C\text{-Gerüstes}$$

(im ganzen sind 6 möglich).
Eine Bezeichnung dieser Schwingungen im Sinne von charakteristischen Frequenzen erscheint nicht sinnvoll.

b) Die IR-Spektren von $(C_2H_5)_2N$-, $(C_3H_7)_2N$- und $(CH_2)_4N$-PSF_2 [x)]

In Tab. 16 und Abb. 5, 6 und 7 sind die Bandenlangen der IR-Spektren der oben genannten Verbindungen zu finden. Hierbei sind nur die Banden klassifiziert worden, bei denen eine Zuordnung sinnvoll erschien. Eindeutig heben sich die CH-Valenz, die $\delta_{as}(CH_3)$-, $\delta_s(CH_3)$- und $\delta(CH_2)$-Frequenzen[113] von den übrigen Schwingungen ab. Im Bereich zwischen diesen Frequenzen und den wahrscheinlichen ν(PF)-Schwingungen, die sich durch Lagekonstanz und starke Intensität auszeichnen, sind die äußeren Schwingungen der CH_3-Gruppen (ρ) und CH_2-Gruppen sowie " ν(C-C)-" und ν(NC)-Gerüstfrequenzen zu erwarten. Wegen des komplexen IR-Spektrums und vor allen Dingen in Ermangelung eines Ramanspektrums soll hier keine Zuordnung getroffen werden. Die in diesem Bereich zu erwartenden Schwingungen sind als weitgehend nicht charakteristisch zu bezeichnen.

Ebenfalls soll die Zuordnung zu ν(PN) nur versuchsweise vorgenommen werden, da eine weitgehende Kopplung dieser Schwingungen mit anderen angenommen werden muß. Beachtlich erscheint jedoch die Lage-Konstanz dieser Banden. Sollte es sich bei den Banden bei ca. 790 cm^{-1} um ν(PN)-Schwingungen handeln, so gilt das gleiche wie für das beim $(CH_3)_2N$-PSF_2 Gesagte. Im Bereich zwischen der PF- und der PS-Valenzschwingung sind eventuell noch CH_2-Rockingschwingungen möglich[114].

Die Banden bei 624, 653 und 678 cm^{-1} sollen mit ν(PS)-Schwingungen identifiziert werden. Alle weiteren Banden im Frequenzbereich unterhalb von ν(PS) in Tab. 16 (von denen die intensiven Banden Gerüst-Deformationsschwingungen entsprechen) können nicht eindeutig zugeordnet werden.

---

x) Difluorthiophosphorsäure-Pyrrolidid.

Tabelle 16: Absorptionsmaxima der untersuchten Verbindungen in cm^{-1} a)

$(CH_3)_2N\text{-}PSF_2$	$(C_2H_5)_2N\text{-}PSF_2$	$(C_3H_7)_2N\text{-}PSF_2$	$(CH_2)_4N\text{-}PSF_2$
	3000 (st)	2970 (st)	2970 (st)
2960 (st)	2950 (s)	2950 (st)	2880 (st)
2870 (s)	2900 (s)	2890 (st)	
1490 (m)	1470 (st)	1470 (st)	1490/80 (Sch)
1463 (m)	1465 (Sch)	1465 (Sch)	1465 (m)
1422 (s)			
	1392 (st)	1390 (st)	
	1378 (m)		
	1357 (s)	1370 (Sch)	1352 (m)
		1340 (m)	1335 (Sch)
1317 (st)	1303 (m)	1300 (m)	
		1267 (m)	1255 (st)
	1220 (st)	1200 (st)	1215 (st)
1180 (st)	1170 (st)	1162 (st)	1140 (st)
	1105 (m)	1097 (st)	1100 (st)
1075 (m)	1072 (m)	1083 (m)	
1013 (st)	1043 (st)	1050/40 (st)	1020 (m)
980 (Sch)	972 (st)		963 (s-m)
	933 (st)		920 (m)
		905	
902 (st)	900 (st)	890 (st)	894 (st)
850 (st)	852 (st)	850 (st)	847 (st)
782 (st)	795 (st)	808 (st)	775 (st)
740 (s)	753 (st)	755 (m)	722 (s)
		725 (s)	
625 (m)	624 (m)	653 (m)	678 (m)
	516 (s)	(555/525) (s)	(570/555/540) (s)
	488 (s)		502 (st)
446	449 (st)	455 (m)	449 (s)
425	421 (st)	424 (m)	429 (m)
386 (m-s)		375 (s)	388 (m)
355	354		350 (s)
309	328 (m-s)		

a) die in gleichen Horizontalreihen angegebenen Schwingungsfrequenzen der verschiedenen Verbindungen müssen nicht gleichen Schwingungen entsprechen.

In Abb. 8 ist zusätzlich das IR-Spektrum von C_6H_5-NHNH-PSF_2, das hier nicht näher diskutiert werden soll, angegeben. Mit den in dieser Arbeit bei den anderen Verbindungen diskutierten Valenzschwingungen lassen sich wahrscheinlich folgende Banden in Einklang bringen: ν(PF):906 und 874, ν(PN):755 (?) und ν(PS):695 cm^{-1}. (?)

c) Experimentelles

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem Leitz-Infrarotspektrographen (NaCl-, KBr- und CsBr-Bereich). Da es sich bei den Alkylamiden der Difluorthiophosphorsäure um Flüssigkeiten handelt, wurden die IR-Spektren im NaCl- und KBr-Bereich an kapillaren Filmen vermessen. Im CsBr-Bereich betrug die Schichtdicke der Flüssigkeiten 0.03 mm. Das Phenylhydrazid der Difluorthiophosphorsäure wurde mittels KBr-Pastille (1,2 g KBr/1,7 mg) im NaCl- und KBr-Bereich untersucht, im CsBr-Bereich eine CsBr-Pastille (1,2 g CsBr/6 mg).

D) Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Eine weitere Möglichkeit, Phosphor-Fluor-Verbindungen nachzuweisen, ist durch kernresonanzspektroskopische Messungen gegeben. Damit steht gleichzeitig eine Methode zur Verfügung, an Hand deren es möglich ist, Aussagen über Struktur und Bindungsverhältnisse der betreffenden Verbindungen zu machen, da diese Methode in vielen Fällen wesentlich schneller und sicherer als die IR-Spektroskopie Interpretationen erlaubt (vgl. Kap. C) a) + b) [48, 65]).

I. Thiophosphoryltrifluorid, Thiophosphoryldifluorid-chlorid und Thiophosphoryldifluorid-bromid[100]

Aus Tab. 17 sind die gemessenen chemischen Verschiebungen δ_P und δ_F sowie die Kopplungskonstanten[x] von SPF_3, SPF_2Cl und SPF_2Br ersichtlich. Abb. 9 zeigt die ^{31}P-Kernresonanzspektren von SPF_3 und SPF_2Cl, ferner das ^{19}F-Kernresonanzspektrum von SPF_3. (Da das ^{31}P-Spektrum von SPF_2Br und die ^{19}F-Spektren von SPF_2Cl und SPF_2Br ähnlich aussehen, wurde auf ihre Abbildung verzichtet.)

Aus Tab. 17 geht hervor, daß in der Reihe

I) SPF_2F SPF_2Cl SPF_2Br

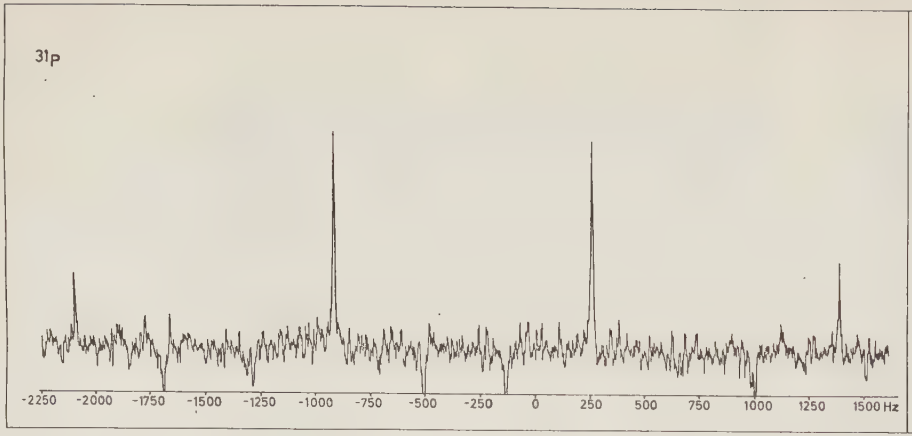
δ_F und δ_P nicht den gleichen Gang zeigen. Durch Substitution eines F-Atoms durch Chlor verschiebt sich das ^{19}F- nach höherem, das ^{31}P-Resonanzsignal nach niederem Feld, d.h. Fluor wird stärker und Phosphor weniger stark abgeschirmt. Bei Substitution des Cl-Atoms durch ein Br-Atom nimmt dagegen die chemische Verschiebung von ^{19}F weiter ab, während die von ^{31}P zunimmt. Die Kopplungskonstanten

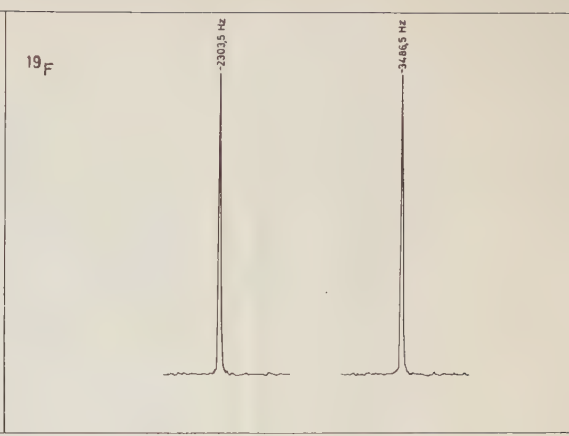
x) Bisher liegen in der Literatur keine Meßwerte vor.

Tabelle 17: Chemische Verschiebungen δ_P und δ_F sowie Kopplungskonstanten von SPF_3, SPF_2Cl und SPF_2Br

^{31}P				
Verbindung	Art d. ^{31}P-Multipletts	Kopplungskonst. J_{PF}	Intensitätsverh.	Chem. Verschiebung $\delta_P(H_3PO_4)$
SPF_2F	Quadruplett	1180 ± 5 Hz	1:3:3:1	$-32,4 \cdot 10^{-6}$
SPF_2Cl	Triplett	1220 ± 5 Hz	1:2:1	$-50,0 \cdot 10^{-6}$
SPF_2Br	Triplett	1252 ± 5 Hz	1:2:1	$-28,6 \cdot 10^{-6}$

^{19}F				
Verbindung	Art d. ^{19}F-Multipletts	Kopplungskonst. J_{FP}	Intensitätsverh.	Chem. Verschiebung $\delta_F(CCl_3F)$
SPF_2F	Dublett	1183 ± 3 Hz	1:1	$+51,3 \cdot 10^{-6}$
SPF_2Cl	Dublett	1218 ± 3 Hz	1:1	$+15,9 \cdot 10^{-6}$
SPF_2Br	Dublett	1249 ± 3 Hz	1:1	$+ 2,3 \cdot 10^{-6}$





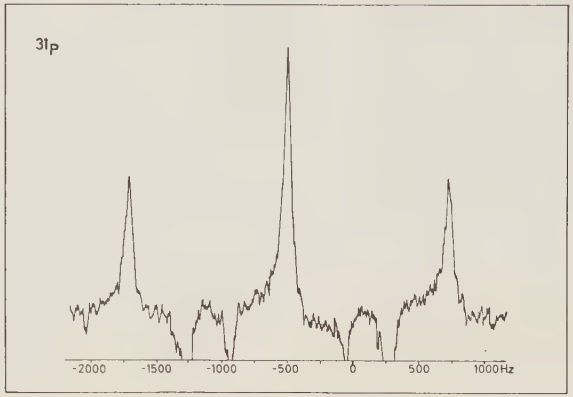


Abb. 9: (von oben) ^{31}P- und ^{19}F-KMR-Spektrum von SPF_3 und ^{31}P-Spektrum von SPF_2Cl

J_{PF} in (I) werden dagegen mit zunehmender Gruppenelektronegativität kleiner.

Einen gleichen Gang wie in (I) weisen die Kopplungskonstanten J_{PF} bzw. J_{FH} in den Reihen:

II) OPF_3 OPF_2Cl $OPFCl_2$ [115]

III) HCF_3 H_2CF H_3CF [115]

auf. Sowohl in (I), (II) und (III) nehmen die PF- bzw. HF-Kopplungskonstanten mit zunehmender Abschirmung des Fluors ab. Im allgemeinen scheint jedoch kein einfacher Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Kopplungskonstanten zu bestehen[115].

Der Gang der chemischen Verschiebung in der Reihe I ist nicht leicht erklärbar, da kein einfacher Zusammenhang zwischen δ_P mit der Gruppenelektronegativität (arithm. Mittel der Elektronegativität der Halogenliganden) besteht, wie z.B. in Reihe III[116] bzw. in den Reihen

IV) $OPCl_3$ $OPCl_2Br$ $OPClBr_2$ $OPBr_3$ [115]

V) $OPCl_3$ $OP(NCO)_3$ $OP(NCS)_3$ $OPBr_3$ [117]

wo mit zunehmender Elektronegativität der Atomgruppe, an die Fluor bzw. Phosphor gebunden ist, das ^{19}F- bzw. ^{31}P-Resonanzsignal nach niederem Feld verschoben wird.

Der Gang der chemischen Verschiebung in den untersuchten Verbindungen, der nicht dem von III, IV und V entspricht, zeigt, daß neben einem direkten Einfluß der Elektronegativität der Liganden auf die elektronische Abschirmung des Phosphors durch eine mit steigender Elektronegativität zunehmende Beanspruchung des σ-Bindungs-Elektronenpaares durch die

Liganden noch ein anderer Faktor wesentlich sein muß. Während man nämlich die chemischen Verschiebungen δ_P in Phosphoryl- bzw. Thiophosphorylverbindungen, die nicht das sehr stark elektronegative Fluor als Liganden enthalten, leicht deuten kann, ebenso wie z.B. in der Reihe

VI) $SPCl_3$ $SPCl_2Br$ $SPClBr_2$ $SPBr_3$ [115]

wo ebenfalls mit zunehmender Gruppenelektronegativität das ^{31}P-Resonanzsignal sich nach niederem Feld infolge abnehmender Abschirmung des P-Atoms verschiebt, scheint diese Regel bei Fluor als Liganden nicht zu gelten. Folgende Erklärung ist hier zutreffend:

Bei Verbindungen des Typs SPX_3 und SPX_2Y (wobei X oder Y jeweils wenig elektronegative Liganden sind) lassen sich die Bindungsverhältnisse im wesentlichen durch die kanonische Valenzstruktur

(mit Hilfe der Siebert'schen Formel[73]) unter Zugrundelegung von $f_1(PS) = 2,37$[74] und $f_N(PS) = 4,95$[9] mdyn/Å ergibt sich ein PS-Bindungsgrad von N = 1,90 für SPF_3 beispielsweise) wiedergeben, wobei in die σ-bindende MO hauptsächlich ein sp^3-Hybrid des Phosphors eingeht und die π-Bindung nur in der PS-Bindung lokalisiert zu denken ist. Die chemischen Verschiebungen δ_P (entsprechendes gilt für die PO-Verbindungen) sind hier im wesentlichen durch die mit einer Zunahme der Elektronegativität der Liganden zunehmende Polarität der σ-Bindung bedingt (vgl. Reihe IV[115], V[117] und VI[115]).

Sind dagegen mehrere stark elektronegative Liganden X bzw. Y am Phosphoratom vorhanden, so sind neben den oben angegebenen Valenzstrukturen weitere mit PX- bzw. PY- π-Bindungen wesentlich mitbeteiligt. Neben einer Änderung der Hybridisierungsverhältnisse in der σ-bindenden MO kann sich ebenfalls die Stärke aller π-Bindungen ändern. In tetraedrisch

koordinierten P-Verbindungen können nämlich sowohl die $d_{x^2-y^2}$- als auch die d_{z^2}-Orbitale mit p-Niveaus der Liganden d_π-p_π-Bindungen eingehend (d.h. im Grenzfall sehr stark elektronegativer Liganden insgesamt maximal zwei π-Bindungen vom P-Atom ausgehen), wobei theoretische Überlegungen[97, 98] gezeigt haben, daß die Stärke der d_π-p_π-Bindung (zwischen P und Liganden) stark mit zunehmender Elektronegativität der Liganden zunimmt. Der Grund für diese Zunahme der Bindungsfestigkeit ist eine Kontraktion der ursprünglich "diffusen" d-Orbitale durch stark elektronegative Liganden[97, 98]. (Bei den untersuchten Verbindungen sind wahrscheinlich besonders Änderungen des π-Bindungsgrades der PF-Bindung im Gegensatz zu den entsprechenden Phosphorylverbindungen wesentlich[84, 99]x)). Der Bindungsgrad N_{PF} nimmt hierbei in (I) von links nach rechts ab, wie man aus dem Gang von δ_F entnehmen kann.

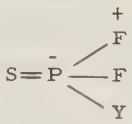
Substituiert man im SPF_2Cl das Cl durch F, so ist mit einer Zunahme von d_π-p_π-Bindungen zwischen P und allen Liganden zu rechnen, wodurch die Abschirmung des Phosphors zunimmt (Substitution A), wobei vor allem der Doppelbindungsanteil der PF-Bindungen zunimmt. (δ_F wird etwas negativer). Bei der Substitution A hat also die Änderung des π-Bindungsgrades der PF-Bindungen größeren Einfluß auf δ_P als die Änderung der Polarität der σ-Bindungen

$$SPF_2F \xleftarrow{A} SPF_2Cl \xrightarrow{B} SPF_2Br$$

Bei der Substitution B hingegen, bei der die Gruppenelektronegativität stark abnimmt, ist die Änderung der gesamten starken von P zu den Li-

x) Die PO-Valenzkraftkonstanten in Phosphorhalogeniden sind von der Elektronegativität der Halogenide weitaus stärker abhängig als die PS-Valenzkraftkonstanten in Thiophosphorylhalogeniden (Entsprechendes gilt für die Bindungsgrade[48]).

ganden ausgehenden π-Bindung für die Änderung der chemischen Verschiebung nicht maßgebend, sondern der gleiche Faktor wie in den Reihen III, IV, V und VI, nämlich die wechselnde Beanspruchung des σ-Bindungs-Elektronenpaares durch die Halogenatome. Es folgt also, daß im SPF_2Br im Verhältnis zum SPF_2Cl und SPF_2F z. B. folgende Valenzstruktur



mit geringerem Gewicht an den Bindungsverhältnissen beteiligt ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich der Gang der chemischen Verschiebung δ_P in der Reihe SPF_2X (X=F, Cl und Br) durch verschieden starken Einfluß der beiden Faktoren Polarität der σ-Bindung und Größe der π-Bindungsgrade erklären läßt.

Experimentelles:

Die Aufnahme der KMR-Spektren erfolgte bei allen drei Substanzen an Flüssigkeiten im verschlossenen Rohr. Als äußerer Standard diente wässrige Phosphorsäure (85 %) und CCl_3F (flüssig, im verschlossenen Rohr).

Für die ^{19}F-Kernresonanz wurde ein Varian-KMR-Spektrometer A 56/60, für die Aufnahme der ^{31}P-Spektren ein Gerät der Firma Trüb und Täuber KJS 125 verwendet.

II. Die ^{1}H-, ^{19}F und ^{31}P-KMR-Spektren der Alkylamide und des Phenylhydrazids der Difluorthiophosphorsäure[118)]

Ebenso wie die entsprechenden Daten der Thiophosphoryldifluoridhalogenide bisher unbekannt waren, findet man auch in zusammenfassenden Werken[33, 115)] oder Arbeiten[119 - 122)] relativ wenig Angaben über Organo-Phosphor-Fluor-Verbindungen. Erst während der Untersuchungen von Schmutzler[124)] an Fluorphosphoranen wurden vom gleichen Autor[125 - 128)] eine Reihe von KMR-Messungen an Organo-Phosphor-Fluor-Verbindungen veröffentlicht. Dagegen sind entsprechende Untersuchungen (vgl. jedoch[x)]) an Organo-Phosphor-Fluor-Verbindungen, bei denen zweibindiger Schwefel außerdem an das Phosphoratom gebunden ist, unbekannt. Im folgenden wird daher über die Ergebnisse einiger Messungen an Verbindungen dieser Art berichtet.

Experimentelles:

Die untersuchten Alkylamide der Difluorthiophosphorsäure, $R\text{-}PSF_2$, mit $R=(CH_3)_2N$-, $(C_2H_5)_2N$-, $(C_3H_7)_2N$- und Pyrrolidid, wurden durch Umsetzung von Thiophosphoryltrifluorid[8)] mit den entsprechenden Aminen[28)] dargestellt. Difluorthiophosphorsäure-Dimethylamid, -Diäthylamid, -Di-(n-Propyl)-amid und -Pyrrolidid sind wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeiten von erfrischendem, kampferartigem Geruch, die durch mehrfache Destillation gereinigt wurden. Di-(n-propyl)-amid und das Pyrrolidid wurden erstmalig dargestellt.

Di-(n-Propyl)-Amid:	Ber.:	N: 6.96,	P: 15,39,	F: 18.90,	MG: 201,2
	Gef.:	N: 7.05,	P: 15.21,	F: 18,1,	MG: 205.3
Pyrrolidid:	Ber.:	N: 8.24,	P: 18.09,	F: 22.21,	MG: 171.1
	Gef.:	N: 8.91,	P: 17.73,	F: 21,6,	MG: 173.5

Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

---

x) vgl. jedoch l.c-33) R. Schmutzler in "Adv. in Fluorine Chem.", S. 261

Tabelle 18: ^{1}H-, ^{19}F- und ^{31}P-KMR-Daten einiger Difluorthiophosphorylverbindungen.

Kopplungskonstanten in Hz, chem. Verschiebung δ_H, δ_F und δ_P in ppm. [1] Verschiebung der dem P-Atom benachbarten CH_3- bzw. CH_2-Gruppe in ppm. gegen $Si(CH_3)_4$ als äußerem Standard. [2] Gemessen in ppm. gegen CCl_3F als innerem Standard. [3] Gemessen in ppm. gegen H_3PO_4(85%) als äußeren Standard. [4] Kopplung mit benachbarter Methylen- bzw. Methylgruppe

Verbindung	^{1}H			^{19}F			^{31}P				Bemerkungen
	J_{HP}	$J^{4)}_{HF}$	$\delta^{1)}_{H}$	J_{FH}	J_{FP}	$\delta^{2)}_{F}$	J_{PF}	$J^{4)}_{PH}$	$\delta^{3)}_{P}$	Intensität d. Multipl.	
$(CH_3)_2N\text{-}PSF_2$	12.4	2.1	-0.89	2.0	1082.0	52.1	1081	11.7	-75.7	1:2:1	verm. in Subst.
$(CH_3CH_2)_2N\text{-}PSF_2$	15.5	1.5	-3.14	--	1084.7	48.9	1088	--	-71.3	1:2:1	verm. in Subst.
$(CH_3CH_2CH_2)_2N\text{-}PSF_2$	15.5	1.5	-3.16	--	1085.5	48.9	1087	--	-70.0	1:2:1	verm. in Subst.
$(CH_2\text{-}CH_2)_2N\text{-}PSF_2$	--	--	--	--	1086.2	48.4	1090	--	-65.0	1:2:1	verm. in Subst.
$\text{-N-N-}PSF_2$ H H	--	--	--	--	1113.5	54.3	1112	--	-65.3	1:2:1	Schmelze [50°C]
$\text{-N-N-}PSF_2$ H H	--	--	--	4.3	1109.6	56.2	--	--	--	---	Toluol-Lsg.-gesätt.

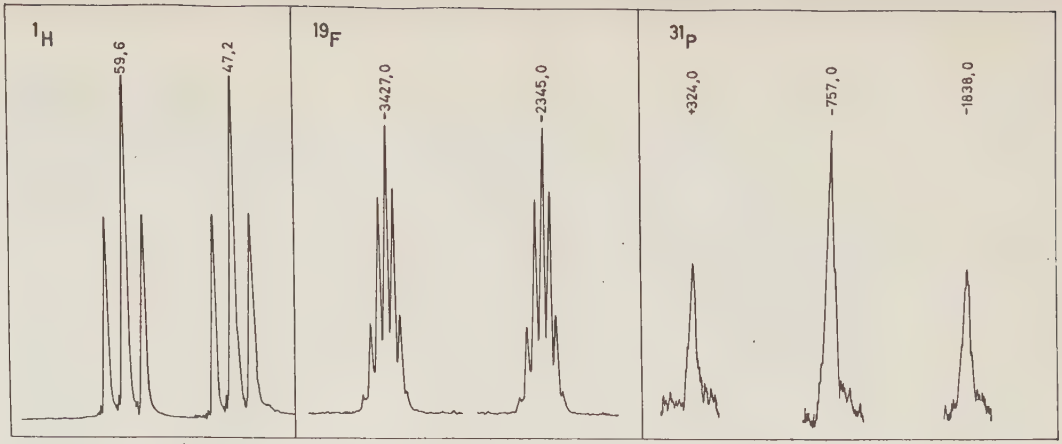
Die Messung der ^{1}H-, ^{19}F- und ^{31}P-KMR-Spektren erfolgte an einem Spektrometer A 56/60 der Firma Varian bzw. einem Spektrographen KJS 125 der Firma Trüb und Täuber.

Die Alkylamide wurden in Substanz vermessen, mit CCl_3F als innerem Standard bei ^{19}F-Aufnahmen. 85 % Phosphorsäure fand als äußerer Standard bei der Vermessung der ^{31}P-Spektren Verwendung. Bei den ^{1}H-Aufnahmen diente $Si(CH_3)_4$ als äußerer Standard. Difluorthiophosphorsäure-Phenylhydrazid wurde einmal als Schmelze gegen CCl_3F als äußerem Standard aufgenommen, zum anderen in Toluol (CCl_3F = innerer Standard). Geschätzte Fehler: I_{PF}: $\pm$ 5 Hz, I_{FP}: $\pm$ 3 Hz, I_{HF}: $\pm$ 0.5 Hz, δ_F: $\pm$ 0.5 ppm, δ_P: $\pm$ 0.8 ppm, δ_H: $\pm$ 0.2 ppm.

Diskussion der Ergebnisse:

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 18 niedergelegt. Abb. 10 stellt das ^{1}H, ^{19}F-, und ^{31}P-Spektrum von $(CH_3)_2N\text{-}PSF_2$ dar. Sämtliche Verbindungen ergeben bei ^{31}P-Aufnahmen ein 1-2-1-Triplett, dessen Maxima eine gewisse Quadrupolverbreiterung durch den Einfluß des Stickstoffs erkennen lassen, während die ^{19}F-Spektren im allgemeinen 1-1-Dubletts bilden. Die ^{1}H-Spektren zeigen beim Diäthylamid und Di-(n-propyl)-amid ein relativ komplexes, jedoch noch deutbares Multiplett, während das ^{1}H-Multiplett des Pyrrolidids extrem kompliziert ist und nicht ausgewertet wurde.

Das ^{31}P-KMR-Spektrum von $C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH\text{-}PSF_2$ stellt - in Schmelze bei etwa 50°C gemessen - ebenfalls ein 1-2-1-Triplett dar. Das ^{1}H-Spektrum der Schmelze besteht aus einem Phenylprotonen-Multiplett und einem Triplett, das auf die Aminprotonen zurückzuführen ist. Beim ^{19}F-Spektrum des Phenylhydrazids der Difluorthiophosphorsäure handelt es sich um ein Dublett.



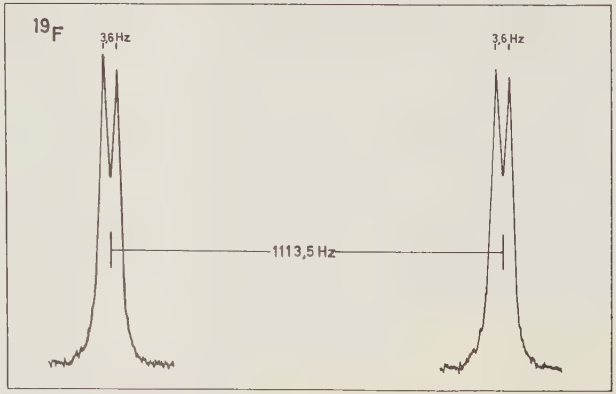


Abb. 10, 11: (von oben) ^{1}H-, ^{19}F- und ^{31}P-KMR-Spektrum von $(CH_3)_2N\text{-}PSF_2$ und ^{19}F-KMR-Spektrum von $C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH\text{-}PSF_2$

Tabelle 19: KMR-Daten einiger bekannter Substanzen, die Phosphor-Fluor-Bindungen enthalten

Verbindung	^1H			^{19}F			^{31}P		
	I_{HP}	I_{HF}	δ_H	I_{FH}	I_{FP}	δ_F	I_{PF}	I_{PH}	δ_P
$(CH_3)_3C\text{-}POF_2$ [118]	19.0	1	-1.33	--	1169	81.6	--	19.0	-31.3
$(CH_3)_2N\text{-}PF_2$ [127]	--	--	-2.71	3.7	1197	65.3	--	9.3	-143.0
$(CH_3CH_2)_2N\text{-}PF_2$ [127]	--	--	-3.17 x)	3.0	1194	64.18	--	9.0	-144.0
PF_3 [115]	--	--	--	--	--	34.3	1460	--	-97.0
$C_2H_5\text{-}PSF_2$ x)	--	--	--	--	1160	50.0	--	--	--

x) (Methylengruppe)

Die Kopplungskonstanten I_{FP} und I_{PF} stimmen in befriedigender Weise überein. Zum Vergleich sind in Tab. 19 die Ergebnisse einiger Messungen an ähnlichen Verbindungen wiedergegeben. Dabei zeigt es sich, daß die Kopplungskonstanten I_{PF}, die chemischen Verschiebungen δ_H, δ_F und δ_P von ähnlicher Größenordnung sind.

a) Alkylamide der Difluorthiophosphorsäure

Die ^{31}P-Spektren der Alkylamide ergeben jeweils ein 1-2-1-Triplett, die F-P-Kopplungskonstanten liegen in der üblichen Größenordnung. Die Kopplungskonstanten wachsen geringfügig mit Zunahme der Zahl der Methylgruppen vom Dimethylamid zum Di-(n-propyl)-amid in einer Kohlenstoffkette an. Der Gang der chemischen Verschiebung δ_P weist dagegen in umgekehrte Richtung, d.h. die Abschirmung der Phosphoratome nimmt in Richtung des Propylamids zu. Wie aus der Größe der chemischen Verschiebung der drei Alkylamide hervorgeht, scheint jedoch der vorgenannte Effekt bereits beim $(CH_3CH_2CH_2)_2N$-PSF_2 abzuklingen, d.h. eine weitere Verlängerung der Kohlenstoffkette hat wahrscheinlich nur geringen Einfluß auf die Abschirmung des Phosphorkerns.

Kopplungskonstante und chemische Verschiebung, δ_P, des Pyrrolidids zeigen dagegen nicht Werte, die zwischen denen der Alkylamide liegen. Das ist etwas auffällig, da man nicht erwarten sollte, daß die Entfernung zweier Protonen aus den beiden Methylgruppen des Diäthylamids und Ringschluß von so starkem Einfluß sein sollte.

Einen ähnlichen Gang wie die ^{31}P-Kopplungskonstanten und -Verschiebungen weisen die entsprechenden ^{19}F-Kopplungskonstanten und -Verschiebungen auf. Auch hier nehmen die Kopplungskonstanten mit zu-

nehmender Kohlenstoff-Kettenlänge zu, während die chemischen Verschiebungen abnehmen.

Des weiteren koppeln jedoch die Phosphor- bzw. Fluorkerne mit den Protonen der Methylgruppe beim Methylamid, bzw. den Protonen der Methylengruppen der anderen Amide. Dieses "long range coupling", das für Phosphorkerne mit vier dazwischenliegenden Bindungen u.a. von Kaplan, Singh und Zimmer[129] und für Fluorkerne von Davies, Lutz und Roberts[130] beschrieben wurde, tritt besonders gut erkennbar beim Methylamid (vgl. Abb. 10) in Erscheinung (vgl. auch die Messungen an Trimethylphosphat[123]). Bei den Alkylamiden liegen die P-H-Kopplungskonstanten in der gleichen Größenordnung wie die am höheren Homolegen $(CH_3)_2N\text{-}PSCl_2$[132] bzw. ähnlichen Verbindungen[125 - 128] bestimmten Werte.

Insgesamt läßt sich sagen, daß die erhaltenen Kernresonanzdaten im wesentlichen mit den Aussagen der klassischen Strukturformeln der Difluorthiophosphorsäurealkylamide übereinstimmen. Doch muß bei genaueren Betrachtungen mit zusätzlichen Bindungsanteilen in Form von $p_\pi\text{-}d_\pi$-Anteilen gerechnet werden, was vor allem in einer Verkürzung der Bindungslängen des σ-Bindungsgerüstes zum Ausdruck kommen sollte.

b) Phenylhydrazid der Difluorthiophosphorsäure

Das ^{31}P-Spektrum des Difluorthiophosphorsäure-Phenylhydrazids wurde von der geschmolzenen Substanz bei 50°C aufgenommen. Es zeigt wie bei den Alkylamiden ein 1-2-1-Triplett, dessen Aufspaltung nur um ein geringes größer ist wie bei den Alkylamiden. Das ^{19}F-KMR-Spektrum zeigt ein Dublett mit einer Aufspaltung von 1113,5 Hz bei geringer Auflösung. Bei hoher Auflösung beobachtet man jedoch eine zusätzliche Auf-

spaltung der beiden Maxima von ≈3,6 Hz (vgl. Abb. 11). Beim Erhitzen der Schmelze auf 80°C geht dieses "Quadruplett" in ein Dublett über, so daß die Aufspaltung von 3,6 Hz verschwindet. Ein unter ähnlichen Bedingungen (50°C) aufgenommenes ^{1}H-Spektrum zeigt ein Phenylprotonenmultiplett und ein etwas verbreitertes 1-1-1-Triplett, das auf die Aminprotonen zurückzuführen ist, die mit dem Stickstoffkern koppeln. Die Aufspaltung I_{NH} beträgt 28 Hz. Bei 120°C geht dieses Triplett in ein breites, sich schwach vom Untergrund abhebendes Singulett über. Das ^{19}F-Spektrum der Verbindung in Toluol ergibt wiederum ein Dublett, das eine zusätzliche Aufspaltung von 4,3 Hz zeigt (die also etwas größer ist als in Schmelze). Dieses "Quadruplett" geht bei 80°C in ein Dublett über, das der Kopplung des Phosphorkerns mit den Fluorkernen entspricht.

Bei der zusätzlichen Aufspaltung von 4,3 Hz kann es sich um die Kopplung eines Aminprotons mit den Fluorkernen handeln. Durch Deuterierung des Ausgangsmaterials Phenylhydrazin an der Hydrazingruppe sollte sich die Frage einer Kopplung der Fluorkerne mit dem Aminproton klären lassen. Eine ^{19}F-Kernresonanzaufnahme der deuterierten Verbindung (die Deuterierung des Ausgangsmaterials Phenylhydrazin wurde IR-spektroskopisch verfolgt, Zunahme der Intensität der ND-Valenzschwingungen bei 2497 cm^{-1}, Abnahme der Intensität der NH-Valenzschwingung bei 3303 cm^{-1}) in toluolischer Lösung (CCl_3F = innerer Standard) lieferte zwei schmale scharfe Signale eines Dubletts, das der Kopplung des Phosphors mit den Fluorkernen entspricht. Bei größerer Verdünnung des Difluorthiophosphorsäure-Deutero-Phenylhydrazids beobachtet man allerdings wiederum eine Aufspaltung beider Signale von 4,3 Hz, die aber wahrscheinlich auf einen gewissen Prozentsatz an nichtdeuterierter Verbindung zurückzuführen ist. Damit kann als ziemlich sicher gelten, daß es sich bei der Aufspaltung von 4,3 Hz um eine Kopplung Aminproton-Fluor (I_{FH}) handelt. Die Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung wäre dann auf Austauscheffekte zurückzuführen.

Die starke Unsymmetrie der bei der Aufspaltung des Dubletts von C_6H_5-ND-ND-PSF_2 in größerer Verdünnung entstehenden Linien erklärt sich folgendermaßen: Das bei mittlerer Auflösung erhaltene Dublett mit I_{PF} = 1110 Hz zeigt an, daß der Deuteriumkern unter den Versuchsbedingungen mit dem Fluorkern nicht koppelt. Bei hoher Konzentration von C_6H_5-ND-ND-PSF_2 erhält man also ein Dublett zweier scharfer Signale, während man eigentlich ein Dublett erwartet, dessen Maxima nochmals jeweils in ein Triplett aufgespalten sind. (Kopplung Fluor-Deuterium). Bei hoher Auflösung und größerer Verdünnung erhält man jedoch wie oben erwähnt, wiederum ein Dublett mit I = 1110 Hz, dessen Maxima jedoch nochmals eine Aufspaltung von ≈4 Hz zeigen. Die bei dieser Aufspaltung entstehenden Signale sind sehr unsymmetrisch (Signalhöhe ≈1:3).

Diese zusätzliche Aufspaltung ist auf einen gewissen Prozentsatz an nichtdeuterierter Verbindung zurückzuführen. Der intensitätsstärkere Peak entspricht dem Fluor in der deuterierten Verbindung, wobei sich die Frage ergibt, warum dieses Signal nicht symmetrisch zwischen den beiden Maxima mit 4,3 Hz Abstand der nichtdeuterierten Verbindung erscheint, sondern ca. 2 Hz feldaufwärts verschoben, so daß der 2. Teil des Signals der nichtdeuterierten Verbindung verdeckt wird.

Ein solcher Deuterium-Isotopen-Effekt wurde für eine Fluorverbindung (n-C_3F_7H und n-C_3F_7D) erstmalig von Tiers[132] beschrieben. Ein analoger, wenn auch sehr viel kleinerer Effekt gleicher Art wurde vom gleichen Autor[113] durch Vergleich der CH_2D-Gruppe in α-Deutero-Toluol und der CH_3-Gruppe in deuteriumfreien Toluol gefunden. Als Erklärung der Signal-Verschiebung wird von Tiers eine stärkere Elektronen-Donator-Wirkung von Deuterium im Vergleich zum Proton vorgeschlagen[133]. Dem gegenüber sieht Gutowsky[134], der den gleichen Effekt an Aceton und Aceton-d_5 beobachtete, den Grund für die Verschiebung des Signals feldaufwärts in der Verschiedenheit der Schwin-

gungsamplituden von Proton und Deuteron. Anhand eines sehr einfachen Modells wird diese Erklärung wahrscheinlich gemacht.

E) Zusammenfassung der Ergebnisse

Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist es nicht möglich, durch Fluorierung von Phosphorsulfiden analog der Fluorierung von Tetraschwefeltetranitrid Phosphor-Schwefel-Fluor-Verbindungen zu synthetisieren.

Eine neue Darstellungsmethode von Thiophosphoryldifluorid-chlorid und Thiophosphoryldifluorid-bromid wurde gefunden. Diese gestattet es, in relativ kurzer Zeit und ohne Aufwand an Destillationsgeräten, SPF_2Cl und SPF_2Br in hohen Ausbeuten zu erhalten, da bei Verwendung reiner Ausgangsverbindungen (Difluorthiophosphorsäure-Diäthylamid und Halogenwasserstoff) als Endprodukt nur die gewünschten Substanzen und restlicher Halogenwasserstoff auftreten.

Auch die erstmalige Darstellung von Thiophosphoryltrihydrazid und Difluorthiophosphorsäure-Phenylhydrazid gelang durch Umsetzung von Thiophosphoryltrifluorid mit wasserfreiem Hydrazin bzw. Phenylhydrazin. Difluorthiophosphorsäure-Phenylhydrazid ist die erste Hydrazinverbindung mit einem Phosphoratom in 2-Stellung, an das zusätzlich Fluoratome gebunden sind. Ein solcher Verbindungstyp war bisher unbekannt.

Die Existenz des höheren Homologen des Phenylhydrazids der Difluorthiophosphorsäure, des Difluorthiophosphorsäure-1,1-Diphenylhydrazids, konnte wahrscheinlich gemacht werden.

Es gelang in Ergänzung zur Systematik der Difluorthiophosphorsäure-Alkylamide, zwei weitere Substanzen dieser Verbindungsklasse darzustellen: Difluorthiophosphorsäure-Pyrrolidid und -Di-(n-propyl)-amid.

Die Infrarotspektren von Thiophosphoryltrifluorid, Thiophosphoryldifluorid-chlorid und Thiophosphoryldifluorid-bromid wurden vermessen und die Banden z. T. einzelnen charakterischen Gruppenfrequenzen zugeordnet.

In den Infrarotspektren einer systematischen Alkylamidreihe der Difluorthiophosphorsäure konnte die Lagekonstanz der PF-Valenzschwingung nachgewiesen werden. Die gleiche Lagekonstanz findet sich auch beim Phenylhydrazid bzw. 1,1-Diphenylhydrazid der Difluorthiophosphorsäure.

Ebenfalls erstmalig bestimmt wurden Phosphor- und Fluor-Kernresonanzspektren von Thiophosphoryltrifluorid, Thiophosphoryldifluorid-chlorid und Thiophosphoryldifluorid-bromid. Die chemischen Verschiebungen, δ_P und δ_F, wurden qualitativ durch Überlagerung zweier Effekte - Polarität der σ-Bindung und π-Bindungsgrad - erklärt.

Von Interesse war auch die Untersuchung der ^{1}H-, ^{19}F- und ^{31}P-Kernresonanzabsorptionen einiger Alkylamide und des Phenylhydrazids der Difluorthiophosphorsäure. Dabei konnte bei den Alkylamiden unter anderem gezeigt werden, daß Protonen und Fluorkerne in diesen Verbindungen über vier Bindungen hinweg koppeln.

Das ^{19}F-Kernresonanzspektrum des Difluorthiophosphorsäure-Phenylhydrazids zeigte eine zusätzliche Aufspaltung von ≈ 4 Hz, die, wie eine Messung der deuterierten Verbindung erwies, auf eine Kopplung Aminprotonen-Fluor zurückzuführen ist. Hierbei ließ sich eine Isotopeneffekt genannte Verschiebung des ^{19}F-Signals nach höheren Feldstärken beobachten, wenn das Proton durch Deuterium ersetzt war.

Literaturverzeichnis:

An Monografien aus dem Gebiet der Phosphorchemie wurden die unter 34 - 37) verzeichneten Werke benutzt.

1) T.E. Thorpe, J.W. Rodger: J. chem. Soc. 53, 766/7 (1888)

2) T.E. Thorpe, J.W. Rodger: J. chem. Soc. 55, 306/23 (1889)

3) C. Poulenc: Ann. Chim. Phys. (6), 24, 548/70 (1891)

4) W. Lange, L. Askitopoulos: Ber. 71, 801/7 (1938)

5) S.A. Vosnesenkij, L.M. Dubnikov: Z. obsc. Chim. 11, 507/17 (1941)

6) H.S. Booth, M.C. Cassidy: J. Am. Chem. Soc. 62, 2369/72 (1940)

7) H.S. Booth, C.A. Seabright: J. Am. Chem. Soc. 65, 1834/5 (1943)

8) C.W. Tullock, D.D. Coffman: J. Org. Chem. 25, 2016/9 (1960)
U.S.P. 2928 720 (1957/60) C.W. Tullock, E.J. Du Pont de Nemours + Co.

9) G. Nagarjan: J. Sci. ind. Res. B 21, 356/9 (1962)

10) D.P. Stevenson, H. Russel: J. Am. Chem. Soc. 61, 3264/8 (1939)

11) Q. Williams, J. Sheridan, W. Gordy: J. Chem. Phys. 20, 164/7 (1952)

12) N.J. Hawkins, V.W. Cohen, W.S. Koski: J. Chem. Phys. 20, 528 (1952)

13) V. Schomaker, D.P. Stevenson: J. Am. Chem. Soc. 63, 37/40 (1941)

14) L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung, S. 217/8 - Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1962)

15) C.E. Mellish, J.W. Linnett: Trans. Farad. Soc. 50, 657/64 (1954)

16) S.H. Bauer: J. Phys. Chem. 56, 343/51 (1952)

17) M.-L. Delwaulle, F. Francois: C.r.Acad. Sci. 226, 894/6 (1948)

18) M.-L. Delwaulle, F. Francois: C.r.Acad. Sci. 224, 1422/3 (1947)

19) M.-L. Delwaulle, F. Francois: C.r.Acad. Sci. 225, 1308/9 (1947)

20) M.-L. Delwaulle, F. Francois: J. Chim. Phys. 46, 87/97 (1949)

21) L.W. Daasch, D.C. Smith: Anal. Chem. 23, 853/86 (1951)

22) W. Kuchen, H. Ecke, H.G. Beckers: Z. anorg. allg. Chem. 313, 138/43 (1961)

23) J.S. Ziomek, E.A. Piotrowski: J. Chem. Phys. 34, 1097/93 (1961)

24) H.S. Gutowsky, A.D. Liehr: J. Chem. Phys. 20, 1652 (1952)

25) H.S. Booth, J.H. Walkup: J. Am. Chem. Soc. 65, 2334/9 (1943)

26) Dt. Reichspatent 664483 (Franz. Pat. 807769 vom 1.7.1936) IG-Farbenindustrie AG, Amer. Pat. 2146356 (Franz. Pat. 807769)

27) G. Olah, A. Oswald, A. Mlinko: Lieb. Ann. 602, 123/6 (1957)

28) G. Olah, A. Oswald, St. Kuhn: Lieb. Ann. 625, 88/91 (1959)

29) G. Olah, A. Oswald, J. Org. Chem. 24, 1443 (1959)

30) G. Olah, A. Oswald: Can. J. Chem. 38, 2053/6 (1960)

31) R. Schmutzler: J. Inorg. Nuclear Chem. 25, 335/48 (1963)

32) F. Seel, K. Ballreich, R. Schmutzler: Chem. Ber. 95, 199/202 (1962)

33) R. Schmutzler: "Fluorides of Phosphorus", Adv. in Fluorine Chemistry Butterworth, London (1965)

34) Gmelin Hdb. der Anorg. Chemie: Phosphor Teil C, System Nr. 16: "Die Verbindung des Phosphors"- Vlg. Chemie, Weinheim/Bergstr. (1965)

35) G.M. Kosolapoff: "Organophosphorus Compounds" - Wiley, N.Y. + London (1950)

36) J.R. van Wazer: "Phosphorus and its Compounds", Vol. I. Interscience Publ., New York (1958)

37) G. Schrader: "Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester" Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1963)

38) O. Glemser, H. Schröder, H. Häseler: Z. anorg. allg. Ch. 279, 28/37 (1955)

39) O. Glemser, H. Schröder: Z. anorg. allg. Ch. 284, 97/100 (1956)

40) H. Schröder, O. Glemser: Z. anorg. allg. Ch. 298, 78/83 (1959)

41) O. Glemser, H. Richert: Z. anorg. allg. Ch. 307, 313/27 (1961)

42) H. Richert, O. Glemser: Z. anorg. allg. Ch. 307, 328/44 (1961)

43) A.L. Logothetis, G.N. Sausen, R.J. Shozda: Inorg. Chem. 2, 173/5 (1963)

44) G.H. Cady, D.F. Eggers, B. Tittle: Proc. Chem. Soc. 65 (1963)

45) B. Cohen, T.R. Hooper, R.D. Peacock: Chem. Commun. 32 (1966)

46) A.L. Oppegard, W.C. Smith, E.L. Muetterties, V.A. Engelhardt: J. Am. Chem. Soc. 82, 3835/8 (1960)

47) H.G. Wells: Structural Inorgan. Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1962)

48) A. Müller, H.-G. Horn, O. Glemser: Z. f. Naturforschg. 20b, 1150/5 (1965)

49) G. Brauer: Hdb. d. präp. Anorg. Ch., Bd. I, S. 258, Enke Verlag Stuttgart 1960

50) H.-G. Horn, O. Glemser: Chem. Ber. 99, (im Druck)

51) Th. Curtius, H. Schulz: J. pr. Chem (2) 42, 537 (1890)

52) R. Klement, O. Koch: Chem. Ber. 87, 333/40 (1954)

53) R. Klement, O. Knollmüller: Chem. Ber. 93, 834/43 (1960)

54) R.P. Nielsen, H.H. Sisler: Inorg. Chem. 2, 753/60 (1963)

55) B. Thieme: Liebig Ann. 272, 209/13 (1893)

56) H. Bock, G. Rudolph: Chem. Ber. 94, 1464 (1961)

57) H. Bock, G. Rudolph: Chem. Ber. 77, 469/84 (1965)

58) H. Bock, E. Baltin: Chem. Ber. 98, 2844 (1965)

59) H. Bock: Private Mittlg.

60) H. Bock, G. Rudolph, E. Baltin: Chem. Ber. 98, 2054/5 (1965)

61) H.H. Stroh, G. Westsphahl: Chem. Ber. 97, 83/7 (1964)

62) R. Stahel: Lieb. Ann. 258, 242/51 (1890)

63) K. Clusius, M. Vecchi: Helv. Chim. Acta 36, 933/7 (1953)

64) H.-G. Horn, A. Müller, O. Glemser: Z. Naturforschg. 20b, 746/7 (1965)

65) M.-L. Delwaulle, F. Francois: C.r.Acad. Sci. 220, 817 (1945)

66) G. Herzberg: Infrared and Raman-Spectra of Polyatomic Molecules D. van Nostrand Publ. Comp., N.Y., 1945

67) S.L. Gerhard, D.M. Dennison: Phys. Rev. 43, 197 (1933)

68) vgl. hierzu: J.H. Simmons: Fluorine Chemistry, Vol. 5, S. 56, Academic Press, N.Y. 1964

69) J.H. Secrist, L.O. Brockway: J. Am. Chem. Soc. 60, 1941 (1944)

70) E.B. Wilson, J.C. Decius, P. Cross: Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955

71) W. Brügel: Einführung i.d. Ultrarotspektroskopie, D. Steinkopf Vlg. Darmstadt, 1962

72) R.A. Chittenden, L. Thomas: Spectrochim. Acta 21, 861/76 (1965)

73) H. Siebert: Z. anorg. allg. Ch. 274, 34/46 (1953)

74) H. Siebert: Z. anorg. allg. Ch. 275, 210/24 (1954)

75) H. Siebert: Z. anorg. allg. Ch. 273, 170/82 (1953)

76) W.J. Lehmann: J. molecular Spectroscopy 7, 261 (1961)

77) K. Venkateswarlu, V. Somasundaram, W.S. Pillai-Krishna: Z. phys. Chem. 212, 145 (1959)

78) L. Doyenette: J. Chim. Phys. 58, 487 (1961)

79) E. Meisingseth: Acta chem. scand. 16, 2321/4 (1962)

80) B.K. Bühler, W. Bues: Z. anorg. allg. Ch. 308, 62/71 (1960)

81) vgl. hierzu: J.R. Ferraro: "Infrared Correlations for Organophosphorus Compounds" in: Progress in Infrared Spectroscopy, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1964

82) R.G. Rice, L.W. Daasch, J.R. Holden, E.J. Kohn: J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 196/200 (1958)

83) J.V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson: J. Am Chem. Soc. 76, 5185/9 (1954)

84) E.L. Wagner: J. Am. Chem. Soc. 85, 161/4 (1963)

85) E.L. Wagner: J. Chem. Phys. 37,751/9 (1962)

86) F.N. Hooge, P.J. Christen: Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 77, 911 (1958)

86a) R.A. Zingaro: Inorg. Chem. 2, 192/6 (1963)

87) J. Wagner: Z. physik. Chem. 40, 36/50 (1938)

88) H. Gerding, R. Westrik: Recueil. Trav. chim. Pays-Bas, 61, 842 (1942)

89) R.J. Gillespie, E.A. Robinson: Can. J. Chem. 39, 2171 (1961)

90) A. Müller, H.-G. Horn, O. Glemser: Z. anorg. allg. Ch. (im Druck)

91) E. Steger: Ber. Bunsenges. phys. Chem. 61, 1004 (1957)

92) E. Steger: Z. anorg. allg. Ch. 310, 114 (1961)

93) J. Goubeau, U. Kull: Z. anorg. allg. Ch. 316, 182 (1962)

94) D.W.E. Axford, G.J. Janz, R.E. Russel: J. Chem. Phys. 19, 704 (1951)

95) L.J. Bellamy: Ultrarotspektrum und chem. Konstitution, Steinkopf, Darmstadt 1955

96) G.E. Kimball: J. Chem. Phys. 8, 188 (1940)

97) D.P. Craig, E.A. Magnusson: J. chem. Soc. 4895 (1956)

98) C. Carter: Proc. Phys. Soc. Sect. B. 69, 129/1300 (1956)

99) G. Nagarajan, A. Müller: Z. f. Naturforschg. 21b (im Druck)

100) H.-G. Horn, A. Müller: Z. anorg. allg. Ch. (im Druck)

101) J. Goubeau: Angew. Chem. 69, 77 (1957)

102) E.M. Popov et al.: Zhur. Obshchei. Khim. 29, 1998 (1959)

103) R.A. Chittenden, L.C. Thomas: Spectrochim. Acta 20, 1679 (1964)

104) H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie i.d. anorg. Chemie, Springer Vlg. Berlin, 1966

105) H.-G. Horn, A. Müller: Z. Naturforschg. 21b, (im Druck)

106) R.B. Harvey, J.E. Mayhood: Can. J. Chem. 33, 1552 (1955)

107) B. Homstedt, L.Larsson: Acta chem. scand. 5, 1179 (1951)

108) L. Larsson: Acta chem. scand. 6, 1470/6 (1952)

109) H.A. Szymanski: Theory and Practice of Infrared Spectroscopy Plenum Press, New York, 1964

110) R.A. McIvor, C.E. Hubley: Can. J. Chem. 37, 869 (1959)

111) J.R. Borcelo, J. Bellanoto: Spectrochim. Acta 8, 27 (1956)(Methylamin)

112) H.A. Szymanski, L. Karre: Progr. in Infrar. Spectroscopy, 17 (1962)

113) L.J. Bellamy: The Infrared Spectra of Complex Molecules London, Methuen + Co., 1964

114) N. Sheppard, D.M. Simpson: Quart. Rev. 7, 19 (1953)

115) E. Fluck: Die Kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung i.d. Anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, 1963

116) L.H. Meyer, H.S. Gutowsky: J. Phys. Chem. 57, 481 (1953)

117) E. Fluck: Z. Naturforschg. 19b, 869 (1964)

118) H.-G. Horn: Z. Naturforschg. 21b, (im Druck)

119) R.A.Y. Jones u. A.R. Katritzky: Angew. Chem. 74, 60/8 (1962)

120) K. Moedritzer, L. Maier u. L.C.D. Groenweghe: J. Chem. Eng. Data, 7, 307/10 (1962)

121) L.C.D. Groenweghe, L. Maier u. K. Moedritzer: J. Phys. Chem. 66, 901/4 (1962)

122) J.R. van Wazer, C.F. Callis, J.N. Shoolery u. R.C. Jones: J.A.C.S. 78, 5715 (1956)

123) C.F. Callis, J.R. von Wazer, J.N. Anderson: J.A.C.S. 79, 2719 (1957)

124) R. Schmutzler: Angew. Chem. 77, 530/41 (1965)

125) R.F. Nixon, R. Schmutzler: Spectroch. Acta. 20, 1835/42 (1964)

126) R. Schmutzler: J. Chem. Soc. 4551/57 (1964)

127) G.S. Reddy, R. Schmutzler: Z. Naturfg. 20b, 104/9 (1965)

128) R. Schmutzler, G.S. Reddy: ibid. 20b,832/5 (1965)

129) F. Kaplan, G. Singh, H. Zimmer: J. Phys. Chem. 67, 2509 (1963)

130) D. Davis, R. Lutz, J.D. Roberts: J.A.C.S. 83, 246/7 (1961)

131) R. Keat, R.A. Shaw: J. Chem. Soc. 4802/5 (1965)

132) G.v.D. Tiers: J. Am. Chem. Soc. 79, 5585 (1957)

133) G.v.D. Tiers: J. Chem. Phys. 29, 963/4 (1958)

134) H.S. Gutowsky: J. Chem. Phys. 31, 1683/4 (1959)

Lebenslauf

Am 26. Februar 1935 wurde ich als Sohn des Technischen Kaufmanns Hans-Friedrich Horn und seiner Ehefrau Vally, geb. Schibat, in Hirschberg/Schlesien geboren. Ich besuchte die Grundschule von 1942 bis 1945 in Hirschberg und, nach der Vertreibung der Deutschen aus den Ostgebieten, von 1946 bis 1948 in Gotha/Thüringen. Von 1948 bis 1950 besuchte ich die Mittelschule in Einbeck, 1956 bestand ich die Reifeprüfung an der Oberschule zu Einbeck.

Seit dem Wintersemester 1956/57 studierte ich an der Universität zu Göttingen Chemie, legte im Mai 1960 das Diplom-Vorexamen und im Juli 1962 das Diplom-Hauptexamen ab.

Seit März 1963 habe ich die Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle inne.

Im Dezember 1965 erhielt ich für meine Untersuchungen auf dem Gebiet der Phosphor-Schwefel-Fluor-Chemie den Friedrich-Wöhler-Preis des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Göttingen zuerkannt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Brockmann, Flammersfeld, Glemser, Haasen, Hilsch, Jost, Mannkopf, Schneider, Strehlow, Winkler und Zemann.

BAMBERGER FOTODRUCK · Rudolf Rodenbusch